



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

NAILTON MARTINS RODRIGUES

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ESPECTROSCÓPICAS DE REDES METALORGÂNICAS COM
APLICAÇÕES EM SAÚDE, SEGURANÇA PÚBLICA, ENERGIA E
MEIO AMBIENTE.**

***THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL AND
SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF METAL ORGANIC
FRAMEWORKS WITH APPLICATIONS IN HEALTH, PUBLIC
SAFETY, ENERGY, AND ENVIRONMENT.***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NAILTON MARTINS RODRIGUES

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
ESPECTROSCÓPICAS DE REDES METALORGÂNICAS COM
APLICAÇÕES EM SAÚDE, SEGURANÇA PÚBLICA, ENERGIA E
MEIO AMBIENTE.**

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire

Coorientador: Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra

***THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL AND
SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF METAL ORGANIC
FRAMEWORKS WITH APPLICATIONS IN HEALTH, PUBLIC
SAFETY, ENERGY, AND ENVIRONMENT.***

*Thesis defense presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
Ph.D in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

R696e Rodrigues, Nailton Martins
Estudo teórico das propriedades estruturais e espectroscópicas de redes metalorgânicas com aplicações em saúde, segurança pública, energia e meio ambiente / Nailton Martins Rodrigues; orientador Ricardo Oliveira Freire. - São Cristóvão, 2018.
234 f.; il.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Polímeros. 2. Európio. 3. Empirismo. 4. Luminescência. 5. Adsorção. I. Freire, Ricardo Oliveira. II. Título.

CDU 54

FOLHA DE APROVAÇÃO

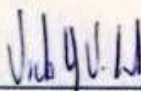
Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Nailton Martins Rodrigues apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 23/03/2018.



Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
Departamento de Química - UFS



Prof.^a Dr.^a Fátima de Fátima Gimenez
Departamento de Química - UFS



Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana – UFS



Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende
Departamento de física-UFS



Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana
Centro de Ciências Agrárias - UFPB

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Março, 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado o dom da vida.

Aos meus pais Nelson e Josefa, que me ensinaram todos os valores da vida e deram o suporte para que eu conseguisse chegar até aqui. Aos meus irmãos Nildo, Nilson e em especial a minha irmã Nelma, que sempre me ajudou e me apoiou em todos os momentos.

A minha esposa Edna da Silva Machado Rodrigues, por todo carinho e pelo incentivo incondicional aos meus estudos.

Ao professor Dr. Ricardo Oliveira Freire, que desde a iniciação científica me orientou e deu todo suporte necessário para que eu pudesse avançar profissionalmente, e chegasse até aqui.

Ao professor Dr. Nivan Bezerra da Costa Júnior, que abriu as portas do seu laboratório e sempre esteve disponível a discutir assuntos diversos.

Ao professor Dr. José Diogo de Lisboa Dutra, pela amizade, conselhos, contribuições científicas e pela coorientação.

A professora Dr.^a Viviane Costa Felicíssimo pelas contribuições na minha qualificação, e por ter gentilmente me cedido um espaço em seu recém montado laboratório, algo que me possibilitou trabalhar com mais eficiência.

As professoras Dr.^a Valéria Priscila Barros e Dr.^a Iara de Fátima Gimenez por toda dedicação e contribuições na minha qualificação, e por sempre estarem disponíveis a debater qualquer tema, algo que foi muito significativo para mim.

Aos professores que do Departamento de Química e do PPGQ, tais que foram fundamentais na minha formação. Em especial aos professores Djalma Andrade, Victor Hugo, Alberto, Luciane, Eliana Midori, Kleber, Samísia, Reinaldo, Elaine e Carlos Alexandre, estes que foram de grande importância durante minha caminhada.

Aos amigos de laboratório Edna Machado, Marcus Prado, Danylo Alves, Larissa e Adilson. Estes que de uma forma ou de outra contribuíram para que o laboratório *Pople* fosse um ambiente agradável para desenvolver pesquisa.

Aos amigos Vilma, Adilson Costa, Givanilton e Weslei, aos demais amigos que sempre torceram por mim, e a todos que de forma direta ou indireta, contribuíram para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

Ao CNPq, CAPES, FAPITEC-SE, FACEPE pelo suporte financeiro e ao LCAD pelos recursos computacionais disponíveis.

“Saber muito não lhe torna inteligente. A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo, onde e como aplica esta informação.”

(Carl Sagan)

RESUMO

As redes metalorgânicas também conhecidas como MOF (do inglês *Metal Organic Framework*) têm atraído grande atenção da comunidade científica devido a sua ampla diversidade e vasta gama de aplicações. Entretanto, a investigação de aplicações destas estruturas ainda configura uma grande área de pesquisa, com potencial de exploração, seja por meio de um viés experimental ou teórico. O presente trabalho tem como objetivo o uso de métodos de química computacional com foco em métodos semiempíricos para o estudo das MOFs. Assim, inicialmente abordaremos resultados referentes à avaliação da capacidade de predição das estruturas em fase sólida de MOFs contendo íons lantanídeos como centro metálico. Este estudo foi realizado através do uso dos métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e o RM1. Os resultados obtidos a partir do cálculo de otimização das estruturas sugerem que o método Sparkle/PM3 e o Sparkle/RM1 proporcionam resultados mais exatos, com menor variabilidade e grande concordância com os dados experimentais, tanto estruturais como luminescentes. Foi avaliado o potencial de ancoragem da doxorubicina na MOF ZnDBC ($[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$). Esta análise mostrou viabilidade de ancoragem entre as lamelas da MOF. Além disso, foi realizada uma simulação dos efeitos da variação da temperatura sobre as propriedades luminescentes da MOF EuBTC ($[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$). Com isso, buscou-se validar a aplicação desta MOF como marcador de resíduos de disparo de arma de fogo. Esta análise explorou o potencial de descrição estrutural do Sparkle/PM3, bem como obtenção de propriedades luminescentes. A elevação da temperatura resultou no aumento do rendimento quântico de emissão, causado pela perda de moléculas de água contidas na primeira esfera do poliedro de coordenação. Para aplicação de MOFs na área de energia, foi realizada uma investigação referente ao grau de adsorção de gás hidrogênio e metano na IRMOF-8. Foi realizada a inclusão de átomos de alumínio nos anéis aromáticos, visando elucidar qual o efeito provocado sobre a capacidade de armazenamento desses gases. A dopagem levou a uma leve redução na

capacidade de armazenamento do gás metano. Já para o gás hidrogênio não foram verificadas alterações significativas. Por fim, foi feito um estudo de avaliação da capacidade de captura dos gases dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na IRMOF-8, tanto pura quanto dopada com alumínio. Notou-se que a dopagem proporcionou um considerável aumento no grau de adsorção, sendo mais efetivo para o dióxido de carbono, cujas interações tiveram energia de magnitude de uma adsorção química.

Palavras-chave: MOFs, európio (III), Métodos Semiempíricos, propriedades luminescentes, adsorção.

Abstract

Hybrid coordination networks such as metal-organic networks, also known as MOF (Metal Organic Framework), have attracted great attention from the scientific community due to their wide diversity and wide range of applications, however, the investigation of applications of these structures still forms a large area of research, with great exploration potential, either through experimental or theoretical chemistry. The present work aims at the use of computational chemistry methods with focus on semiempirical methods for the study of MOFs, so we will initially address results regarding the evaluation of the prediction capacity of solid phase structures of MOFs containing lanthanide as a metallic center. Performed using the semi-empirical methods Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 and RM1. The results obtained from the calculation of optimization of the structures suggest that the Sparkle/PM3 and Sparkle/RM1 methods provide more accurate results, with less variability and great agreement with the experimental data, both structural and luminescent. The health application study initially evaluated the structure of the drug doxorubicin and MOF ZnDBC ($[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$), and then evaluated the drug's anchoring potential, in order to obtain results that justify the MOF to be chosen as a candidate for application as a drug carrier. This analysis resulted in obtaining a viable anchorage between the MOF lamellae. A simulation of the effects of temperature variation on the structure of the MOF EuBTC ($[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$) and its effect on the luminescent properties was performed to obtain data that could validate your application with gunshot residues marker, aiming at its use in public safety. This analysis explored the potential of structural description of Sparkle/PM3 as well as the obtaining of luminescent properties, which led to the conclusion that the increase in temperature resulted in an increase in the emission quantum yield caused by the loss of water molecules contained in the first sphere of the coordinating polyhedron. For the application of MOFs in energy, an investigation was carried out regarding the degree of adsorption of the hydrogen gas and methane in the IRMOF-8 and in this one after the doping of its aromatic rings with aluminum atoms, in order to elucidate the effect that the realization of this Doping brings

the storage capacity of these gases, for use in gas storage cylinders used in motor vehicles. And it was verified a slight reduction in the storage capacity of the methane gas, since for the hydrogen gas no significant changes were verified. Finally, a study was carried out to evaluate the capture capacity of carbon dioxide and hydrogen sulfide gases in IRMOF-8 and in this doped with aluminum, so the same structure of the previous study was used. It was found that doping gave a considerable increase in the degree of adsorption, being more effective for the carbon dioxide, whose interactions had energy of magnitude of a chemical adsorption.

Key words: MOFs, europium (III), Semiempirical methods, luminescent properties, adsorption.

Lista de Figuras

Figura 1.1.	MOF-5 e suas unidades de construção, átomos com oxigênio em vermelho, carbono em cinza. Os átomos de zinco estão localizados no centro de cada pirâmide azul (hidrogênio foram omitidos), e a esfera em amarelo representa o volume do poro.....	28
Figura 1.2.	Estrutura e poro da IRMOF-1, IRMOF-10 e IRMOF-16.....	29
Figura 1.3.	Estrutura e poro da IRMOF-6 retirada do trabalho de Eddaoudi <i>et al.</i> ...	29
Figura 1.4.	Esquema de auto organização, formação de polímero de coordenação 1D e MOFs em 2 e 3. Adaptado do trabalho de Zhu <i>et al.</i> ,.....	31
Figura 1.5.	Gráfico hipotético do nível de fármaco no plasma por tempo de tratamento. Figura adaptada do trabalho de Misal <i>et al.</i> ,.....	33
Figura 1.6.	Representação das MOFs MIL-100 e MIL-101. As esferas em amarelo representam o volume do poro e os metais estão no centro dos tetraédros . Figura obtida do trabalho de O’Keeffe <i>et al.</i> ,.....	34
Figura 1.7.	Classificação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção física, segundo a IUPAC ¹ . O ponto assinalado por B indica a região de transição de monocamada para multicamada. Figura adaptada do trabalho de Sing <i>et al.</i> ,.....	41
Figura 1.8.	Elementos Parametrizados para o AM1.....	60
Figura 1.9.	Elementos Parametrizados para o PM6.....	62
Figura 1.10.	Elementos Parametrizados para o PM7.....	63
Figura 1.11.	Elementos Parametrizados para o RM1.....	65
Figura 1.12.	Supercélula da MOF-5, gerada partir da replicação dos parâmetros de rede em a, b, -a, -b e -c.....	70
Figura 1.13.	Descrição espacial da célula unitária da MOF-5.....	71
Figura 1.14.	Termos espectroscópicos e níveis de energia relacionados a configuração p ² . Retirada do trabalho de Subramanian <i>et al.</i> ,.....	80
Figura 1.15.	Gráfico da densidade eletrônica em função da distância do núcleo aos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s.....	82
Figura 1.16.	Esquema de transferência de energia para um complexo contendo íon Eu ³⁺	84

Figura 1.17.	Espectro de emissão para um dado complexo com íon Eu^{3+} com destaque para alguns níveis <i>Stark</i>	85
Figura 1.18.	Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos 4f devido à repulsão eletrônica, acoplamento spin-orbita e campo ligante. Adaptado do trabalho de Dutra <i>et al.</i> ,.....	87
Figura 1.19.	Módulo 1 do LUMPAC, destinado ao cálculo de otimização de geometria.....	95
Figura 1.20.	Módulo 2 do LUMPAC responsável pelo cálculo das energias dos estados excitados singleto e tripleto.....	96
Figura 1.21.	Módulo 3 do LUMPAC, evidenciando o submódulo 3.1, o qual é destinado ao cálculo dos parâmetros de intensidade experimentais a partir do espectro de emissão.....	97
Figura 3.1.	Distribuição dos valores de erro (EMA) de comprimento de ligação para átomos contidos no poliedro de coordenação das 83 estruturas calculadas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 e RM1.....	106
Figura 3.2.	Distribuição dos valores de EMA para ângulos de poliedro de coordenação das 82 estruturas obtidas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 e RM1.....	107
Figura 3.3.	Distribuição dos valores de RMSD para as 82 estruturas calculadas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 e RM1.....	109
Figura 3.4.	De a) a l), sobreposição da estrutura cristalográfica (cinza) com as calculadas (verde) para a MOF identificada pelo número de deposição 269990.....	110
Figura 3.5.	Distribuição dos valores de EMA para as distâncias Ln-L para as EuMOFs obtidas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 e RM1.....	117
Figura 3.6.	Distribuição dos valores de EMA para ângulos L-Ln-L de EuMOFs obtidas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 e RM1.....	118
Figura 3.7.	Distribuição dos valores de RMSD obtidos pela sobreposição dos poliedros de coordenação das LOFs de Eu(III) calculadas.....	119

Figura 3.8.	Relação entre número de átomos e tempo computacional com e sem o uso da função MOZYME.....	121
Figura 4.1.	Estrutura do 1,4-benzeno-dicarboxilato (BDC).....	134
Figura 4.2.	Fragmentos da MOF ZnBDC: a) Duas cadeias poliméricas unidas por ligação de hidrogênio, b) Três cadeias poliméricas unidas por empilhamento π , c) Fragmento contendo poliedro de coordenação e seu vizinho unido por ligação de hidrogênio.....	135
Figura 4.3.	Sobreposição da estrutura cristalográfica da MOF ZnBDC (cinza) com a calculada com o método semiempírico PM6 (verde).....	136
Figura 4.4.	Estrutura da doxorubicina calculada com o método PM6.....	137
Figura 4.5.	Medida da distância entre as lamelas para a estrutura cristalográfica.....	138
Figura 4.6.	Medida da distância entre as lamelas da estrutura calculada com o método PM6.....	138
Figura 4.7.	Medida da distância entre as lamelas da estrutura do sistema DOXO@ZnBDC otimizada com o método PM6.....	139
Figura 4.8.	Estrutura contendo doxorubicina calculada com método PM6 e duplicada em uma dimensão.....	140
Figura 5.1.	Estrutura do ácido melítico desprotonada retirada da estrutura cristalográfica da EuMell.....	146
Figura 5.2.	Estrutura do poliedro de coordenação da EuMell no qual W, W' e W'' são os oxigênios das águas de coordenação.....	147
Figura 5.3.	Fragmento da EuMell. Exemplificando a coordenação monodentada, bidentada que formam a união de poliedros ao longo da MOF.....	148
Figura 5.4.	Sobreposição da estrutura cristalográfica da MOF EuMell (cinza) com as calculadas (azul) com os diferentes métodos semiempíricos.....	149
Figura 5.5.	Curva de perda de massa (análise termogravimétrica), na qual a região entre 25-100°C representa a remoção de água adsorvida na superfície, a região entre 100-200°C representa a remoção das águas coordenadas e a região entre 200-900°C representa a decomposição da MOF.....	151

Figura 5.6.	Difratograma de Raios x experimentais e simulados a partir da estrutura calculada. Dados para temperaturas de 25, 150 e 200°C...	152
Figura 5.7.	(A) Estrutura a 25°C, (B) estrutura a 150°C, ambas calculadas com o modelo Sparkle/PM3.....	152
Figura 6.1.	Célula primitiva da IRMOF-8 gerada no programa GaussView.....	160
Figura 6.2.	Célula primitiva da IRMOF-1 e da IRMOF-8 com destaque para a subunidade orgânica de ambas as MOFs.....	161
Figura 6.3.	Ilustração da seis possibilidades de dopagem na subunidade orgânica da IRMOF-8.....	163
Figura 6.4.	Dopagem com quatro átomos de alumínio nos anéis aromáticos da IRMOF-8. Estrutura de equilíbrio calculada em fase sólida com PBE/DZVP.....	164
Figura 6.5.	Curvas de energia potencial obtidas para uma molécula de CH ₄ se aproximando pelo baricentro do anel e entre os anéis.....	166
Figura 6.6.	Ponto de mínima energia para a interação de uma molécula de CH ₄ posicionada no centro do anel (a) e entre os dois anéis aromáticos (b).....	166
Figura 6.7.	Curvas de energia de potencial obtida para a aproximação de uma molécula de CH ₄ ao átomo de alumínio e entre os alumínio dopantes.....	167
Figura 6.8.	Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação da molécula de CH ₄ na região entre dois átomos de alumínio e da b) interação do CH ₄ na região sobre o átomo de alumínio.....	168
Figura 6.9.	Isotermas de adsorção em excesso do CH ₄ , obtidas a partir da IRMOF-8 pura e dopada com átomos de alumínio.....	169
Figura 6.10.	Isotermas de adsorção absoluta do CH ₄ , obtidas a partir da IRMOF-8 pura e dopada com átomos de alumínio.....	169
Figura 6.11.	Isotermas de adsorção em excesso para o CH ₄ , obtidas a partir da IRMOF-8 pura, e para a estrutura dopada calculada com PBE/DZVP e com o PM3.....	170
Figura 6.12.	Isotermas de adsorção em excesso nas temperaturas de 25°C e 100°C para o CH ₄ , obtidas a partir da IRMOF-8 pura e a dopada com átomos de alumínio.....	171
Figura 6.13.	Ponto de mínima energia para a interação de uma molécula de H ₂ posicionada no baricentro do anel (a) e entre os dois anéis aromáticos (b).....	172

Figura 6.14.	Curva de energia de potencial para aproximação de uma molécula de H_2 ao baricentro do anel aromático (curva em preto) e entre dois anéis aromáticos (curva em vermelho).....	173
Figura 6.15.	Pontos de interação de menor energia obtidos da interação em “T” da molécula de H_2 na região entre dois átomos de alumínio (a), e da interação em “T” da molécula de H_2 na região sobre o átomo de alumínio (b).....	174
Figura 6.16.	Curva de energia potencial para uma molécula de H_2 se aproximando do átomo de alumínio (curva em preto) e entre dois átomos de alumínio (curva em vermelho).....	175
Figura 6.17.	Isotermas de adsorção em excesso do H_2 obtidas em temperatura constante de 25°C, a partir da IRMOF-8 pura e IRMOF-8 dopada com alumínio.....	175
Figura 7.1.	Curva de energia potencial para aproximação de uma molécula de CO_2 ao baricentro do anel aromático (curva em preto) e entre dois anéis aromáticos (curva em vermelho).....	180
Figura 7.2.	Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação em “T” da molécula de CO_2 na região central do anel aromático, e da b) interação em “T” da molécula de CO_2 na região entre anéis.....	181
Figura 7.3.	Curvas de energia potencial obtidas pela aproximação de uma molécula de CO_2 e o alumínio contido na IRMOF-8 dopada.....	182
Figura 7.4.	Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação em “I” da molécula de CO_2 na região sobre o átomo de alumínio, e da b) interação em “I” da molécula de CO_2 na região entre átomo de alumínio.....	183
Figura 7.5.	Isotermas de adsorção em excesso do CO_2 obtidas para a IRMOF-8 pura, e IRMOF-8 dopada com átomos de alumínio.....	184
Figura 7.6.	Curvas de energia potencial obtidas para uma molécula de H_2S se aproximando do baricentro do anel e entre os anéis da IRMOF-8 pura.....	186
Figura 7.7.	Pontos de menor energia obtidos da a) interação da molécula de H_2S na região central do anel aromático, e da b) interação na região entre anéis para a IRMOF-8 pura.....	187
Figura 7.8.	Curvas de energia potencial para aproximação de uma molécula de H_2S ao átomo de alumínio e entre átomos de alumínio da IRMOF-8 dopada.....	188

- Figura 7.9.** Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação da molécula de H_2S na região central do anel aromático, e da b) interação da molécula de H_2S na região entre anéis para a IRMOF dopada..... 188
- Figura 7.10.** Isotermas de adsorção em excesso para o H_2S , obtidas tanto para a IRMOF-8 pura quanto dopada com átomos de alumínio..... 189

Lista de Tabelas

Tabela 1.1.	Tipos e quantidades de funções utilizadas para descrever cada tipo de orbital atômico.....	53
Tabela 1.2.	Associação direta entre tipo de orbital do átomo de oxigênio e tipo de funções utilizadas para um conjunto de função de base 3-21G.....	54
Tabela 1.3.	Aplicação de diferentes conjuntos de bases no tratamento de uma molécula de água utilizando o Gaussian-09W.....	55
Tabela 1.4.	Distribuição dos 9 microestados atribuídos ao termo 3P	77
Tabela 1.5.	Distribuição dos 5 microestados atribuídos ao termo 1D	78
Tabela 1.6.	Distribuição dos 15 microestados permitidos para a configuração np^2 seguidos de seus correspondes termos espectroscópicos.....	79
Tabela 1.7.	Símbolo, número atômico, configuração eletrônica e estado eletrônico fundamental dos íons lantanídeos trivalentes.....	81
Tabela 3.1.	RMSD médio e desvio padrão obtidos para as LOFs avaliadas. Os cálculos foram feitos com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os valores menores, cores próximas do vermelho representam os valores mais altos.....	108
Tabela 3.2.	RMSD médio (em Å) obtido a partir de LOFs calculadas com os modelos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Entre parênteses está apresentado o desvio associado a cada RMSD médio calculado. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	113
Tabela 3.3.	Valores de RMSD (em Å) obtidos a partir da remoção da LOF de número de deposição 784391, contendo gadolínio como centro metálico. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	114
Tabela 3.4.	Valores de RMSD (em Å) obtidos para a MOFs 784391 que contém gadolínio como centro metálico. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	115

Tabela 3.5.	Erro médio para distância obtida a partir de poliedros de coordenação para MOFs contendo európio, calculadas com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	116
Tabela 3.6.	Ângulo médio obtido a partir dos poliedros de coordenação para MOFs contendo európio, calculadas com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	117
Tabela 3.7.	Valores de RMSD para sobreposição de poliedros de LOFs contendo európio. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	119
Tabela 3.8.	Valores de RMSD e diferenças obtidos a partir de LOFs calculadas com e sem o uso da função MOZYME para os métodos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.....	120
Tabela 3.9.	Valores de RMSD resultantes da sobreposição dos átomos que constituem o poliedro de coordenação da MOF 901388. Cores próximas do verde representam os valores menores, cores próximas do vermelho representam os valores mais altos.....	123
Tabela 3.10.	Valores de parâmetros de intensidade, taxa de emissão radiativa e não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão, e valor do nível tripleto para a EuMOF 901388, com g e α obtido da estrutura cristalográfica.....	124
Tabela 3.11.	Taxas de transferência e retrotransferência de energia para a EuMOF 901388.....	125
Tabela 3.12.	Valores de RMSD resultantes da sobreposição dos átomos que constituem o poliedro de coordenação da MOF 252251. Cores próximas do verde representam os valores menores, cores próximas do vermelho representam os valores mais altos.....	126

Tabela 3.13.	Valores de parâmetros de intensidade, taxa de emissão radiativa e não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão, e energia do estado tripleto para a EuMOF 252251.....	127
Tabela 3.14.	Taxas de transferência e retrotransferência de energia para a EuMOF 252251.....	127
Tabela 4.1.	Calor de formação para as estruturas (unidade em kcal/mol).....	141
Tabela 5.1.	Valores de RMSD e parâmetros de rede para a estrutura cristalográfica e a calculada com os diferentes métodos avaliados....	148
Tabela 5.2.	Valores experimentais e teóricos dos parâmetros Ω_λ , decaimento radiativo (A_{rad}), decaimento não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) em diferentes temperaturas (25, 150 e 200°C).....	153
Tabela 5.3.	Taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia calculadas com o LUMPAC em diferentes temperaturas (25, 150 e 200°C).....	154
Tabela 6.1.	Valores de RMSD resultantes das estruturas calculadas com os diferentes métodos, bem como os seus respectivos valores de tempo computacional e quantidade de cores utilizada em cada cálculo.....	162
Tabela 6.2.	Valores de distância em angstroms para átomos de alumínio das estruturas calculadas com os diferentes métodos. Valores em parênteses dizem respeito ao distancia frente aos valores obtidos com DFT/DZVP.....	165
Tabela 7.1.	Número médio de moléculas adsorvidas por célula unitária, a pressão constante de 0,35 e 1,00 bar, e uma variação de temperatura de 0 a 100°C. Os valores entre parênteses fazem referência ao desvio de cada valor.....	185
Tabela 7.2.	Número médio de moléculas adsorvidas (moléculas por célula unitária) a uma pressão constante de 0,35 e 1,00 bar, sendo a variação de temperatura de 0 a 100°C. Os valores entre parênteses fazem referência ao desvio de cada valor.....	190

Lista de abreviaturas e siglas

AM1	Do inglês <i>Austin Model1</i>
B3LYP	<i>Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr</i>
BDC	1,4-benzeno-dicarboxilato
BTC	1,3,5-Benzenotricarboxilato
CCDC	Do inglês <i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DFT	Do inglês <i>Density Functional Theory</i>
DPA	Ácido dipicolínico
DRX	Difração de Raios X
EMA	Erro médio absoluto
Eu-L	Distância entre európio e o átomo ligante
GTO	Orbitais do tipo Gaussianas
HF	Hartree-Fock
IRMOF	Isorecticular MOF
Ln	Lantanídeo
LOF	Do inglês <i>Lanthanide Organic Framework</i>
Ln-MOF	Do inglês <i>Lanthanide Metal Organic Framework</i>
L-Eu-L	Ângulo entre os átomos ligantes e o európio
GCMC	Do inglês <i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
MELL	Ácido Melítico
MIL	<i>Materials of Institut Lavoisier</i>
MNDO	Do inglês <i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>
MOF	Do inglês <i>Metal-Organic Framework</i>
MP2	Do inglês <i>Moller-Plesset perturbation theory</i>
NDDO	Do inglês <i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>
NTA	Do inglês <i>Non-toxic ammunition</i>
PM3	Do inglês <i>Parametric Method 3</i>
PM4	Do inglês <i>Parametric Method 4</i>
PM5	Do inglês <i>Parametric Method 5</i>
PM6	Do inglês <i>Parametric Method 6</i>
PM7	Do inglês <i>Parametric Method 7</i>
RHF	Hartree-Fock Restrito

RM1	Do inglês <i>Recife Model 1</i>
RMSD	<i>Root Mean Square Deviation</i>
ROHF	Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta
SBU	Do inglês <i>Secondary Building Units</i>
STO	Orbitais do tipo Slater
TCC	Teoria do Campo Cristalino
TGA	Análise termogravimétrica
UHF	Hartree-Fock não Restrito
1D, 2D, 3D	Uma, Duas e Três Dimensões

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Redes Metal-Orgânicas e algumas aplicações.....	27
1.1.1 Aplicação de Redes Metal-Orgânicas em Saúde.....	32
1.1.2 Aplicação de Redes Metal-Orgânicas em Segurança Pública.....	35
1.1.3 Aplicação de Redes Metal-Orgânicas em Energia.....	39
1.1.4 Aplicação de Redes Metal-Orgânicas em Meio Ambiente.....	45
1.2 Métodos Teóricos.....	47
1.2.1 Métodos Hartree-Fock.....	49
1.2.1.1 Funções de Base.....	52
1.2.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	55
1.2.3 Métodos Semiempíricos.....	57
1.2.3.1 Método AM1.....	59
1.2.3.2 Método PM3.....	61
1.2.3.3 Método PM6.....	61
1.2.3.4 Método PM7.....	62
1.2.4.5 Método RM1.....	64
1.3 Uso do Monte Carlo Grã-Canônico para obtenção de isotermas de adsorção em MOFs.....	66
1.4 Descrevendo uma estrutura em Fase Sólida.....	69
1.5 Princípio da Espectroscopia dos Lantanídeos.....	72
1.5.1 Termos espectroscópicos e microestados.....	73
1.5.2 Os lantanídeos.....	80
1.5.3 Transferência de energia em complexos e MOFs contendo Eu^{3+}	83
1.5.4 Parâmetros de intensidade.....	88
1.5.5 Taxa de transferência e retrotransferência de energia entre o íon lantanídeo e o ligante.....	91
1.5.6 Taxa de Emissão Radiativa e não Radiativa, Eficiência e Rendimento Quântico de Emissão.....	93
1.5.7 LUMPAC: Lanthanide Luminescence Software Package.....	94
2 OBJETIVOS.....	98
2.1 Objetivo Geral.....	98
2.2 Objetivos Específicos.....	99

3	Avaliação da capacidade de predição dos métodos semiempíricos para redes metalorgânicas contendo metais de transição e íons lantanídeos como centro metálicos.....	100
3.1	Introdução.....	100
3.2	Metodologia.....	102
3.3	Resultados e Discussão.....	105
3.4	Conclusão.....	128
4	Rede Metalorgânica em Saúde (Carreadores de Fármacos).....	130
4.1	Introdução.....	130
4.2	Metodologia.....	132
4.3	Resultados e Discussão.....	133
4.3.1	– Cálculo da ZnBDC.....	136
4.3.2	– Cálculo da doxorrubicina.....	137
4.3.3	– Cálculo da ZnBDC em duas dimensões.....	138
4.3.4	– Cálculo da formação do sistema DOXO@ZnBDC.....	139
4.4	Conclusão.....	141
5	Segurança Pública (Nanorastreador fotônico).....	143
5.1	Introdução.....	143
5.2	Metodologia.....	144
5.3	Resultados e Discussão.....	146
5.4	Conclusão.....	155
6	Aplicação de MOFs na área de energia: Estudo teórico da adsorção de gás hidrogênio e metano na IRMOF-8 dopada com o Al, visando aplicação em energia.....	156
6.1	Introdução.....	156
6.2	Metodologia.....	159
6.3	Resultados e Discussão.....	161
6.4	Conclusão.....	176
7	Aplicação de MOFs em meio ambiente: Estudo teórico da adsorção do sulfeto de hidrogênio e do dióxido de carbono na IRMOF-8 dopada com Al.....	178
7.1	Introdução.....	178
7.2	Metodologia.....	179
7.3	Resultados e Discussão.....	180
7.4	Conclusão.....	191

8 Perspectivas	192
8 Referências	194
9 Anexos e Apêndices	204

1

INTRODUÇÃO

Redes metalorgânicas também conhecidas como MOFs (do inglês *Metal Organic Frameworks*) são estruturas porosas formadas pela coordenação de ligantes orgânicos a um íon metálico. Sua porosidade, grande área superficial e suas inúmeras possibilidades de arranjo estrutural tornam estas estruturas bem atrativas quanto às possibilidades de aplicações¹. As MOFs podem ser empregadas como carreadores de fármacos, uma vez que pesquisas demonstraram que estas podem ser capazes de viabilizam uma liberação contínua e controlada do fármaco, dentro da faixa terapêutica, possibilitando que o tratamento ocorra com menor grau ou extinção de efeitos colaterais².

Estas estruturas também podem ser capazes de promover redução da quantidade de contaminantes ambientais², bem como serem utilizadas no armazenamento de gás, com potencialidade de promover aumento no grau de armazenamento de determinado gás, para aplicação no ramo de energia como em veículos ecologicamente corretos³. As MOFs também podem ser utilizadas na identificação de resíduos de disparo de arma de fogo⁴, de modo a ajudar na elucidação de crimes. Todas essas aplicações, bem como avanços nestas áreas, são de extrema importância e, portanto, serão objeto de estudo desta tese.

Com foco no que foi visto, essa tese apresentará estudos realizados por meio de simulação computacional, ao qual irá explorar uma parte da vasta gama de aplicações que envolvem as MOFs. Esta tese está estruturada em capítulos, que abordam temas correlatos focados no estudo e aplicação de MOFs, sendo distribuídos de forma a proporcionar o maior entendimento possível por parte do leitor.

No capítulo 1, discutiremos sobre o que são as MOFs, suas propriedades e aplicações, bem como apresentaremos teorias fundamentais para o bom entendimento deste trabalho. O capítulo 2 apresenta os objetivos gerais e específicos desta tese. A partir do capítulo 3, daremos início à apresentação dos estudos desenvolvidos, e neste trataremos dos estudos de avaliação dos métodos semiempíricos frente à descrição estrutural de MOFs.

No capítulo 4 veremos os resultados obtidos para o estudo da aplicação da MOF ZnBDC como carreador do fármaco doxorrubicina a partir de cálculos teóricos utilizando o método PM6. O capítulo 5 aborda o estudo dos efeitos da variação da temperatura sobre as propriedades luminescentes da MOF EuMell.

Os capítulos 6 e 7 trazem a avaliação do efeito da dopagem dos anéis aromáticos da IRMOF-8 com alumínio, visando à investigação da capacidade de armazenamento de gás hidrogênio e metano, bem como captura de dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio, respectivamente.

Ao final de cada capítulo envolvendo os estudos realizados neste trabalho de pesquisa, serão apresentadas as correspondentes conclusões para facilitar o entendimento de cada estudo e aplicação avaliada.

No capítulo 8 apresentaremos as perspectivas, o capítulo 9 apresenta as referências e por fim, no capítulo 10, estão disponíveis os apêndices e anexos, que consistem em um dos *scripts* utilizados no capítulo que aborda a avaliação dos métodos semiempíricos, uma tabela contendo o número de deposição e o código de cada estrutura utilizada no estudo de avaliação dos métodos semiempíricos, e os artigos publicados até o momento e durante o doutorado.

1.1 – Redes Metalorgânicas e algumas aplicações

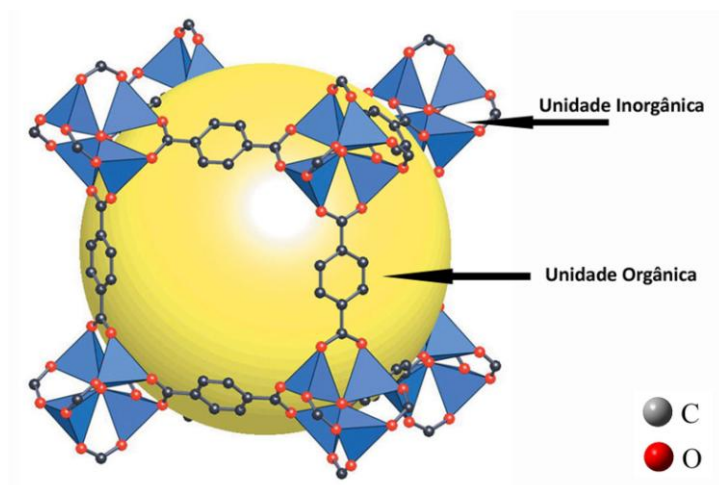
As redes metalorgânicas possuem em sua arquitetura um esqueleto formado basicamente por ligantes orgânicos coordenados a um íon metálico⁵. Quando apresentam duas e três dimensões, podem ser chamadas de MOFs (daqui em diante utilizaremos a sigla MOF para designar estas estruturas).

O poliedro de coordenação é conhecido como a subunidade de construção primária ou PBU (*Primary Building Units*), já o ligante orgânico e o conjunto de poliedros de coordenação são conhecidos como unidades de construção secundárias ou SBUs (*Secondary Building Units*). As interações entre o metal e os ligantes ocorrem por meio de coordenação metal-ligante proveniente de uma reação entre um ácido de Lewis (íon metálico) e uma base de Lewis (ligante). Geralmente a parte ligante é a base conjugada de um ácido carboxílico. Na Figura 1.1 é possível observar a MOF-5 e suas unidades de construção secundária.

As MOFs são sólidos cristalinos que comumente são reportados na literatura em virtude de suas propriedades⁶ e possibilidades de aplicações. Uma propriedade que atrai atenção no estudo das MOFs é a sua porosidade regular⁷, sendo que o tamanho do poro é delimitado pelo tamanho e disposição dos ligantes

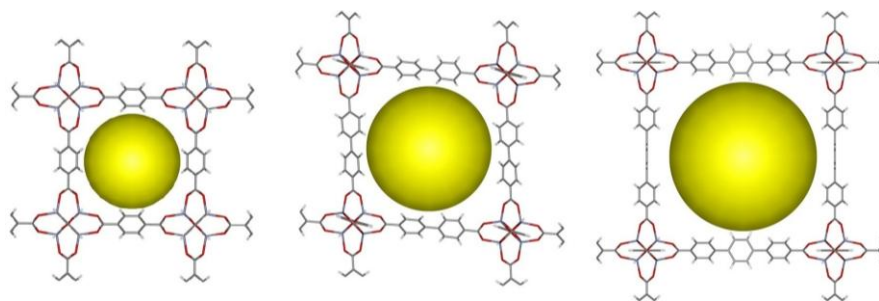
utilizados no processo de síntese, pois estes funcionam como espaçadores orgânicos que irão gerar microporos de proporções diferentes ao passo que diferentes ligantes são utilizados. A partir da modificação dos espaçadores pode-se modular o tamanho do poro bem como da área superficial, promovendo assim a funcionalização da estrutura para diversas aplicações.

Figura 1.1. MOF-5 e suas unidades de construção, átomos com oxigênio em vermelho, carbono em cinza. Os átomos de zinco estão localizados no centro de cada pirâmide azul (hidrogênio foram omitidos), a esfera em amarelo representa o volume do poro⁸.



No ano de 1999 o grupo do professor Yaghi⁹ publicou na revista *Nature* o artigo que apresentava a MOF-5 (Figura 1.1), e nesse trabalho foi inserida a possibilidade de obtenção de diversas outras estruturas com o mesmo arranjo geométrico pela utilização da mesma subunidade inorgânica e com diferentes subunidades orgânicas (ligantes). Mais tarde o mesmo grupo colocou em prática suas ideias e a partir da subunidade inorgânica da MOF-5 foram sintetizadas as IRMOFs (do inglês *Isorecticular Metal Organic Frameworks*)¹⁰, que diferem desta apenas pelos seus espaçadores (subunidades orgânicas), como pode ser observado na Figura 1.2, a qual apresenta a IRMOF-1 (também conhecida como MOF-5), IRMOF-10 e IRMOF-16, respectivamente.

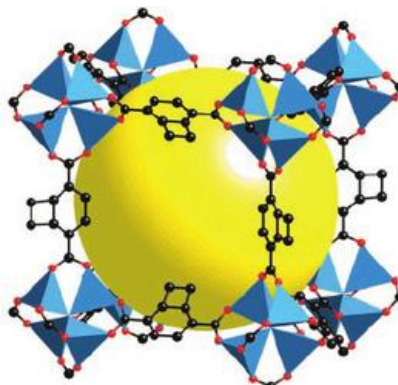
Figura 1.2. Estrutura e poro da IRMOF-1, IRMOF-10 e IRMOF-16.



Na Figura 1.2 é possível observar exemplos de diferentes espaçadores. Na IRMOF-1 existe apenas 1 anel aromático por subunidade secundária orgânica, na IRMOF-10 são 2 anéis aromáticos por SBU e na IRMOF-16 são 3 anéis aromáticos. Também é possível notar que o aumento do tamanho da SBU promove o aumento do poro, promovendo assim, mudanças nas propriedades que levam a potencializar determinadas aplicações, como veremos adiante.

As IRMOFs surgiram do trabalho de Eddaoudi *et al.*,¹⁰ o qual em 2002 apresentou modificações estruturais na MOF-5 a partir da utilização de diferentes dicarboxilatos como espaçadores. Assim, eles obtiveram 15 novas IRMOFs além da IRMOF-1. Também foi realizada uma avaliação da capacidade de armazenamento de gás metano, que demonstrou que a IRMOF-6 possui grande potencial para esta aplicação, devido a grande área superficial, e a estrutura pode ser observada na figura 1.3.

Figura 1.3 Estrutura e poro da IRMOF-6 retirada do trabalho de Eddaoudi *et al.*,¹⁰.



As MOFs também possuem alta estabilidade térmica (suportando temperaturas acima de 1000°C), baixa densidade e grande área superficial, sendo características que variam bastante para cada MOF, pois dependem da sua constituição. Em 1999, ao publicar a MOF-5, Yaghi *et al.* mensuraram a área superficial desta MOF por meio de isotermas de adsorção⁹, sendo obtido o valor de 2.900 m²g⁻¹. Também demonstraram que a estrutura da MOF se mantém constante (morfologia e cristalinidade) após a retirada de solvente da sua estrutura. Esse processo de retirada de solvente foi feito por meio da elevação de temperatura de 300°C durante o período de 24 horas.

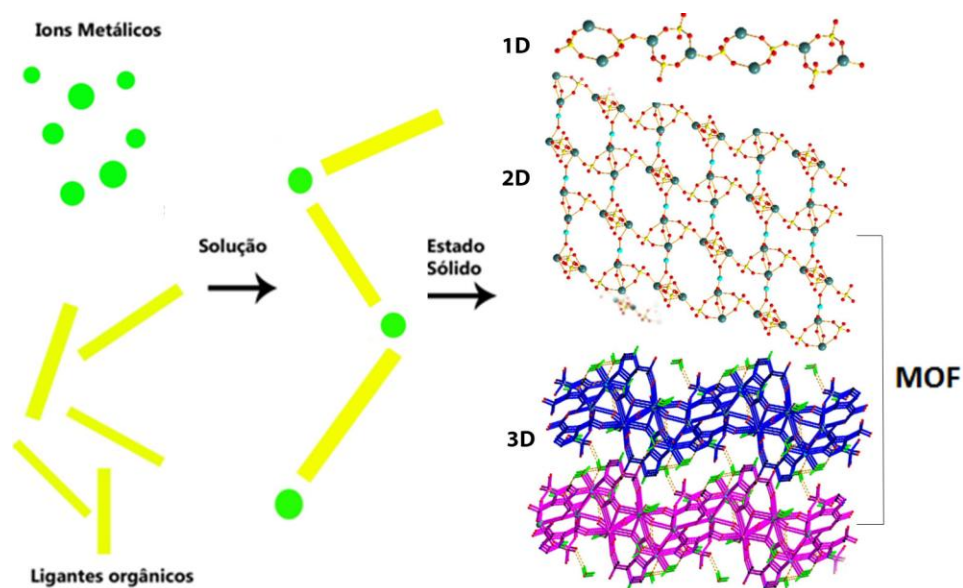
Algumas destas propriedades surgem devido à natureza do ligante coordenado ao metal. Ligantes derivados de ácidos carboxílicos, que são maioria entre as subunidades orgânicas, realizam a coordenação a partir dos oxigênios carboxílicos. Esta coordenação pode ser monodentada ou bidentada, e estas interações possuem um alto caráter eletrostático, resultando em uma ligação com forças mais próximas às ligações iônicas que das ligações covalentes.

MOFs que contém íons lantanídeos como centro metálico são comumente chamados de LOF (*Lanthanide Organic Framework*) ou de Ln-MOF¹¹ (*Lanthanide Metal Organic Framework*). Estas estruturas possuem aplicações que envolvem propriedades espectroscópicas como um grande atrativo. Íons lantanídeos emitem luz no visível e a cor varia ao mudar o íon utilizado, assim, por exemplo, LOFs que contém o íon Eu³⁺ como centros metálicos, emitem no vermelho, já o Tb³⁺ no verde, quando todas estas são irradiadas com luz ultravioleta. Nesse processo de excitação por radiação ultravioleta, às unidades orgânicas são responsáveis pela absorção dessa energia, e na sequência essa energia pode ser transferida para o íon, o qual irá alcançar um estado eletrônico excitado, podendo decair radiativamente, resultando na emissão de luz com bandas finas na região do visível.

A obtenção das MOFs se dá a partir da auto-organização dos materiais de partida, sendo que os materiais precursores são um sal iônico e um ligante, que pode ser, por exemplo, um ácido carboxílico. Como produto, é possível obter

materiais em 1, 2 ou 3 dimensões. Deste modo, na Figura 1.4 pode-se observar esquematicamente o processo de formação de uma MOF. Assim, quando o sal iônico é misturado ao ligante orgânico, ocorre uma reação que resulta na formação das MOFs (2D e 3D). Contudo, não iremos nos aprofundar neste processo, uma vez que não é objeto deste trabalho a realização de síntese de MOFs.

Figura 1.4. Esquema de auto-organização com formação de polímero de coordenação 1D e MOFs em 2 e 3 dimensões. Adaptado do trabalho de Zhu *et al.*,¹².



Após sua síntese, a MOF pode ser caracterizada por meio do uso da técnica de Difração de Raios X (DRX), vista a cristalinidade destas estruturas¹³. As estruturas cristalográficas obtidas, geralmente são depositadas em grandes bancos de dados, como por exemplo, a *Cambridge Crystallographic Data Centre*¹⁴, tais que são catalogadas sob um número de deposição e ficam disponíveis para a comunidade científica.

Em relação às suas aplicações, é possível constatar na literatura uma grande variedade, sendo encontrados trabalhos em que MOFs foram utilizadas em catálise¹⁵, no armazenamento de gás¹⁶, na separação de gases¹⁷, como nanorrastreador fotônico⁴ e como carreador de fármaco entre outros¹⁸.

Com um vasto número de MOFs sintetizadas, tais que possuem uma ampla gama de aplicações e com potencialidade para novas aplicações, o estudo teórico dessas estruturas representa um avanço científico, sendo assim, qualquer esforço neste campo de pesquisa é de extrema importância e fortemente justificável.

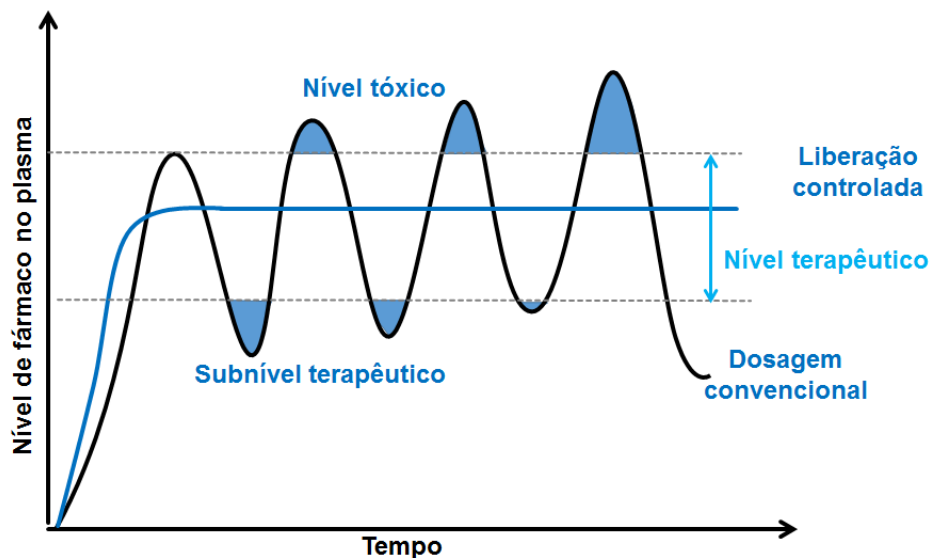
1.1.1 – Aplicações de Redes Metalorgânicas em Saúde

Este é um tópico de grande importância para o entendimento de uma das propostas de nosso trabalho, que é a aplicação de MOFs como carreador de fármacos. Existem vários sistemas utilizados como carreadores de fármaco atualmente, tais como biocompósitos, biopolímeros, nanopartículas e ciclodextrinas¹⁹, sendo a MOF mais um deles, estas que devido a grande variedade de estruturas podem promover melhorias significativas quanto à liberação de determinado fármaco que requer aprimoramentos. O uso de MOF como carreador pode ser capaz de assegurar uma grande evolução no tratamento de doenças devido a sua grande diversidade de poro e pelo fato das MOFs não serem metabolizadas, sendo algo que pode promover avanços nesta aplicação, principalmente em tratamentos que são desfavorecidos ou até descontinuados, devido ao surgimento de efeitos colaterais indesejados causados por altas dosagens de fármaco.

Técnicas terapêuticas tradicionais possuem limitações práticas para alguns fármacos, e uma delas consiste na distribuição de fármaco no corpo, tal que geralmente exige a utilização de elevadas dosagens, que por sua vez leva ao alto nível de concentração do fármaco no plasma²⁰. A cada dosagem, esse nível geralmente pode ultrapassar a faixa terapêutica e entra na faixa tóxica, diminuindo a eficácia do tratamento devido atuação de efeitos colaterais (Figura 1.5), podendo

provocar o fim do tratamento antes mesmo que o fármaco tenha combatido a doença.

Figura 1.5. Gráfico hipotético do nível de fármaco no plasma por tempo de tratamento. Figura adaptada do trabalho de Misal *et al.*,²¹.

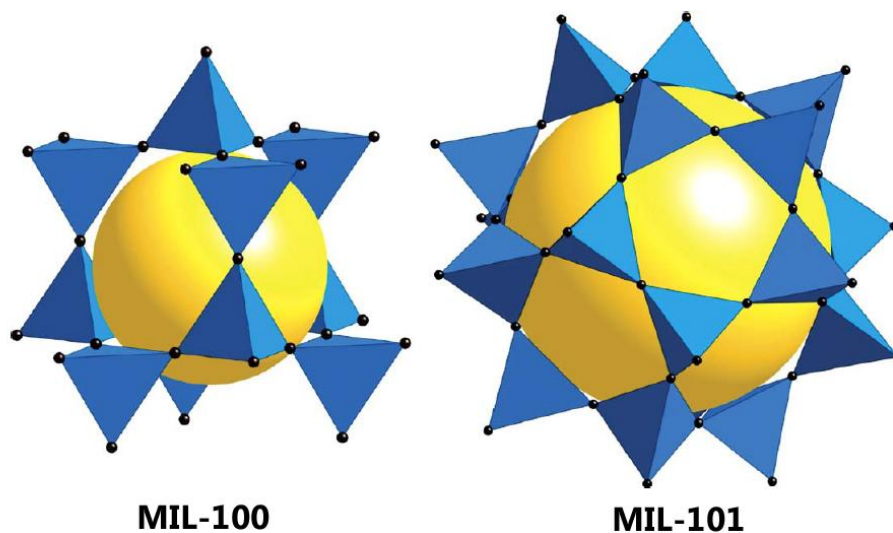


A utilização de sistemas carreadores de fármacos pode possibilitar uma liberação contínua da droga no meio plasmático, mantendo a concentração dentro da faixa terapêutica. Este fato pode também, provocar uma maior eficiência das moléculas do fármaco, gerando melhores resultados ao tratamento. Dessa forma, possíveis efeitos colaterais podem ser amenizados, melhorando o bem-estar do paciente. Como geralmente as MOFs não são metabolizadas pelo organismo, elas são totalmente excretadas pelo paciente.

Entre os grupos de MOFs existentes, o primeiro a ser investigado como um potencial carreador de fármaco foi à família MIL (*Materials of Institut Lavoisier*)²² que possuem grandes poros (25-34Å) e grande área superficial (3.100-5.900m²/g). Estas características possibilitam tanto uma possível inserção e interação do fármaco nos poros como também na superfície da MOF. O trabalho pioneiro associado a esta aplicação foi realizado por Gérard Férey e colaboradores, que

estudaram o armazenamento e a liberação de Ibuprofeno nas MOFs MIL-100 e MIL-101 (Figura 1.6). Nesse estudo os autores concluíram que ambos os materiais possuem um alto poder de armazenamento da droga, com um armazenamento de 0,347g de Ibuprofeno por grama de MOF para a MIL-100 e 1,367g de Ibuprofeno por grama de MOF para a MIL-101²⁰.

Figura 1.6. Representação das MOFs MIL-100 e MIL-101. As esferas em amarelo representam o volume do poro e os metais estão no centro dos tetraedros. Figura obtida do trabalho de O’Keeffe *et al.*²³



Embora as MOFs MIL-101 e MIL-100 tenham sido capazes de armazenar uma boa quantidade de droga por grama de MOF, os autores observaram uma grande diferença de capacidade de armazenamento entre elas, sendo a MIL-101 a mais eficiente nesse aspecto. Este fato foi atribuído à diferença nos tamanhos dos poros das MOFs. Enquanto que a MIL-101 possui poros de maiores dimensões (12,700 e 20,600 Å), apresentando maior rendimento, a MIL-100 possui poros com dimensões 8,200 e 12,700 Å.

O estudo da cinética de liberação do fármaco foi realizado com o conjunto Ibuprofeno-carreador em fluido de corpo simulado a uma temperatura de 37°C. Foi observada uma liberação contínua, na qual a total liberação do fármaco deu-se em

um intervalo de três dias para a MIL-100. Já para a MIL-101 notou-se um crescimento na taxa de liberação durante as oito primeiras horas e com uma completa liberação após seis dias. Apesar da grande eficiência observada para essas estruturas, existe um agravante que impossibilita o uso das mesmas como possível carreador: toxicidade do cromo contido em sua estrutura²⁴.

Visando avaliar o potencial da MOF ZIF-8 (*Zeolitic imidazolate framework 8*) como carreador do fármaco doxorrubicina, bem como investigar a interação entre o fármaco e a MOF, o professor Júnior. *et al.* estudaram em 2012 esse sistema por via experimental e teórica¹⁸. Assim, constataram uma adsorção de 0,049 g de doxorrubicina por grama de MOF utilizada, e que a liberação do fármaco ocorreu de forma lenta e controlada, de modo que 66% do fármaco incorporado foram liberados continuamente durante 30 dias. Simulações computacionais viabilizaram informações a respeito da interação do fármaco com a MOF. Foi constatado que os poros não acomodam o fármaco devido ao fato da entrada do poro ter tamanho menor que a menor dimensão do fármaco. As simulações mostraram que a ancoragem ocorre na superfície em vez dos poros, e esta ocorre a partir dos oxigênios ligados aos anéis da doxorrubicina, que interagem (se coordenavam) com átomos de zinco presente na superfície da ZnBDC.

1.1.2 – Aplicações de Redes Metalorgânicas em Segurança Pública

É conhecido que as MOFs possuem uma alta estabilidade térmica que podem variar de 200 a valores superiores a 1000° Celsius e isso depende das características da estrutura, assim a sua estrutura sofre degradação apenas em elevadas temperaturas. Consequentemente, as suas propriedades devem se manter constantes após o processo de mudança de temperatura. Uma das propriedades que apenas apresentam pequenas variações (a depender do arranjo estrutural) em diferentes temperaturas é a luminescência. Dessa forma, aplicações que envolvem altas temperaturas não são tão prejudicadas. Esse fato possibilitou

o uso de MOFs que possuem propriedades luminescentes plausíveis, em aplicações como em marcadores luminescente de resíduos de armas de fogo²⁵.

O princípio para essa aplicação está na inclusão da MOF na cápsula (projétil) de armamento que ao ser disparado impregna o armamento, a mão e a roupa de quem realizou o disparo, assim como o alvo. Na sequência, o resíduo deve ser facilmente identificado, como por exemplo, ao expor o resíduo à radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta provoca a emissão do marcador na região do visível, permitindo a identificação da fonte do disparo, a diferenciação de munições de militares daquelas utilizadas por civis ou até a constatação de que determinado indivíduo utilizou arma de fogo recentemente. Por essas razões, evidências para auxiliar na elucidação de crimes são fornecidas².

Para uma MOF ser aplicada como marcador de resíduo de arma de fogo, se faz necessário que a mesma possua: i) uma alta estabilidade química e térmica, de modo que não se degrade e nem reaja com componentes da pólvora entre outros durante a detonação; ii) alta luminescência para que possa favorecer a identificação visual; iii) única composição química ou morfológica, a fim de ser identificada e confirmada por análise química ou morfológica⁴; e iv) baixa toxicidade para o seu uso contínuo não ser prejudicial².

A vantagem da utilização de MOFs como marcadores de resíduos de tiro frente aos demais métodos de identificação está na possibilidade de identificação simples e imediata do resíduo, sem a necessidade do uso de instrumentação específica, coleta ou preparo de amostras para posterior análise laboratorial². Embora a identificação visual seja simples e qualitativa, ela fornece bons indícios da presença de resíduos de tiro. Como MOFs não ocorrem naturalmente na natureza é extinta a possibilidade de uma cena de crime estar contaminada por alguma MOF que não seja a proveniente do disparo de arma de fogo. Assim, essa técnica de identificação se torna específica e livre das falhas, como as contidas em outros métodos de identificação de resíduos, uma vez que estas técnicas são sensíveis a agentes que ocorrem naturalmente e facilmente geram falsos positivos².

Em 2011, o grupo do professor Júnior²⁶ estudou a aplicação de duas MOFs baseadas em $[\text{Ln}(\text{DPA})-(\text{H}_2\text{DPA})]$ (com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}) como marcador de resíduo de tiro. Nesse trabalho pioneiro que rendeu a patente do método para os autores²⁷, os marcadores foram adicionados à cápsula (projétil) do armamento e após o disparo, os resíduos contendo a MOF puderam ser identificados por meio do uso de uma lâmpada ultravioleta, explorando a eficiente absorção de energia pelo ligante DPA e a alta emissão no vermelho (Eu^{3+}) e no verde (Tb^{3+}) proveniente dos íons. Foi observado que para uma proporção de 5,0 wt% (porcentagem em massa) o resíduo de disparo de arma de fogo era facilmente identificado e que mesmo passado 30 meses após o disparo o resíduo contido no alvo ainda foi identificado. No entanto, o uso de proporções menores que essa não é recomendada, pois a identificação visual é prejudicada. Também foi observado que o marcador não reagiu com componentes da pólvora, mantendo a estrutura do marcador inalterada.

Em 2013, o mesmo grupo²⁸ investigou outras duas MOFs baseadas na $\text{ZnAl}_{1,95}\text{Ln}_{0,05}\text{O}_4$ (com $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}), visando avaliar potenciais aplicações como marcadores de resíduo de tiro²⁸. A avaliação mostrou que ambas as MOFs resistiram à alta temperatura do processo de detonação, assinalando elevada estabilidade térmica. Além disso, ambas também demonstraram alta estabilidade química. A identificação também pôde ser feita via observação visual, a partir do uso de uma lâmpada ultravioleta sobre superfície que continha o resíduo de arma de fogo. Um importante avanço apresentado nesse trabalho foi o fato de que diferentes MOFs possibilitam espectro de emissão com características distintas. Assim, o uso de diferentes MOFs pode gerar uma espécie de “código de barra” para munições utilizadas, que podem ser identificadas por meio de análises mais profundas dos resíduos de tiro.

Em 2014, o grupo do professor Junior²⁹ estudou novamente as duas MOFs citadas no parágrafo anterior. O objetivo consistiu em avaliar os efeitos em que a variação da proporção entre marcador e pólvora pode causar no processo de disparo da arma de fogo e na detecção dos resíduos por meio de simulação das

condições de uma cena de crime. Com isso, eles chegaram à conclusão de que taxas na faixa de 10 wt% (porcentagem em massa) causam falhas na detonação do projétil, bem como provoca a redução em cerca de 30% na velocidade do mesmo. Dessa forma, os autores recomendam o uso de uma proporção de 2 wt%, a fim de proporcionar a minimização dos efeitos na detonação, na velocidade do projétil e também permitir a boa detecção dos resíduos.

Em 2016, a MOF baseada em $[\text{Ln}(\text{DPA})-(\text{H}_2\text{DPA})]$, que desta vez contou com $\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$, foi estudada por Weber *et al.*⁴. Os autores observaram que da mesma forma que as MOFs citadas anteriormente, esta também apresentou uma deposição de marcador tanto na arma e mãos do atirador como no alvo. O marcador foi facilmente identificado visivelmente com o uso de luz ultravioleta. A MOF em questão apresentou boa estabilidade térmica e química após a detonação. A sua emissão no visível resultou em um amarelo esverdeado proveniente da mistura de três bandas de emissão do Dy^{3+} , caracterizadas pela emissão azul (${}^4\text{F}_{9/2}$ para ${}^6\text{H}_{15/2}$), amarela (${}^4\text{F}_{9/2}$ para ${}^6\text{H}_{15/2}$) e vermelha (${}^4\text{F}_{9/2}$ para ${}^6\text{H}_{11/2}$). Vista seus resultados, esta MOF foi eleita como tendo um alto potencial de aplicação como marcador de resíduos de tiro.

Ainda em 2016, Weber *et al.*²⁵ realizaram o estudo da aplicação da MOF $[\text{Eu}(\text{BTC})]$ como marcador e avaliaram também a sua toxicidade. Os autores constataram que a MOF possui alta estabilidade térmica e alta luminescência. Os resíduos de tiro contendo-a foram facilmente identificados visualmente com uso de lâmpada ultravioleta. Para os testes foram utilizadas munições 9 mm da classe não tóxica (NTA – *non-toxic ammunition*), utilizadas pelo FBI e pela polícia federal². Os resíduos de munições NTA não são identificados por métodos convencionais, os quais identificam o resíduo a partir da detecção de Sb, Ba e Pb, sendo que a munição NTA é isenta destes metais. Assim, os autores ao utilizar a MOF $[\text{Eu}(\text{BTC})]$ em munição NTA gerou um meio de fácil detecção, dado que o resíduo de tiro foi facilmente identificado apenas utilizando uma lâmpada ultravioleta portátil. Referente à toxicidade, a MOF foi enquadrada na categoria de baixa toxicidade, sendo assim hábil na aplicação como marcador²⁵.

Uma avaliação teórica das propriedades luminescentes de uma determinada MOF pode fornecer bons candidatos para serem utilizados como marcadores, visto que propriedades luminescentes que são de grande importância neste tipo de aplicação podem ser obtidas e discutidas com maiores detalhes a partir de dados obtidos teoricamente.

1.1.4 – Aplicações de Redes Metalorgânicas na área de Energia

O avanço da tecnologia, o desenvolvimento da indústria e o aumento populacional, são alguns fatores que provocam o consequente aumento da demanda por energia em suas várias formas. Seja falando ao celular, assistindo à televisão, andando de automóvel ou cozinhando, em todos esses processos necessitamos de alguma fonte de energia.

Várias fontes de energéticas nos fornecem produtos indesejáveis durante o processo de geração de energia, estes que podem ser nocivos ao meio ambiente. Um exemplo é a utilização do petróleo, pois quando derivados do petróleo (metano e gasolina, por exemplo) passam por um processo de combustão geram como subproduto da reação o dióxido de carbono (CO_2) proveniente da combustão completa, bem com o monóxido de carbono (CO) e a fuligem (C) que são provenientes de processos de combustão incompleta. Todos esses compostos são poluentes ambientais. Os derivados de petróleo submetidos à combustão podem ainda gerar gases como o dióxido de enxofre (SO_2) e o dióxido de nitrogênio (NO_2), dado a presença de heteroátomos nas cadeias carbônicas, sendo que ambos contribuem para a formação de chuva ácida.

A adsorção é um fenômeno que ocorre a partir da interação entre uma fase fluida (líquido ou gás) que é chamada de adsorbato e uma fase sólida que é conhecida como adsorvente, e ela é caracterizada por um aumento na concentração de uma substância dissolvida na interface constituída pela fase fluida–fase sólida. Já o processo inverso é denominado de dessorção. Nesse

ponto, é de grande importância diferenciar a adsorção da absorção, pois a adsorção ocorre com a interação e aumento de concentração de adsorbato na superfície do material já na absorção a fase fluida interage na superfície e também dentro do material. De modo que quando ocorre o contato, as forças intermoleculares geram na superfície um aglomerado de moléculas que possui maior densidade que a fase gasosa, e esta é chamada de fase adsorvida³⁰.

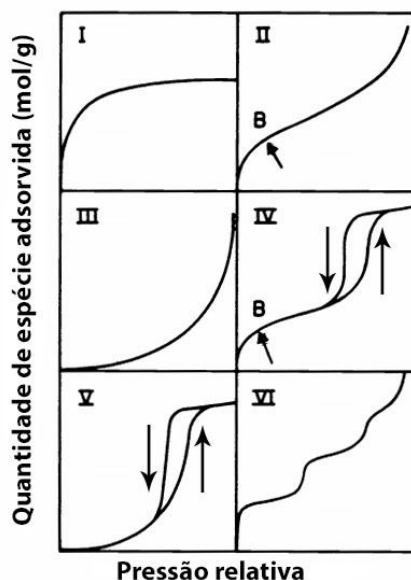
Existem duas categorias de adsorção: física e química. Na adsorção física a interação ocorre a partir de forças intermoleculares fracas como as forças de van der Waals, podendo formar uma ou mais camadas de moléculas adsorvidas. Na adsorção química as forças envolvidas são muito mais fortes e o resultado é a formação da ligação química e geração de uma única camada de moléculas adsorvidas. O que define a ocorrência de uma ou outra, entre outros fatores, é o tipo de adsorvente (substrato – fase sólida) e adsorbato (gás ou líquido – fase fluida), que a partir de suas afinidades vão ditar o grau de interação de ambas. A relação entre a quantidade de moléculas de adsorvente em uma faixa de pressão, quando a temperatura é mantida constante, fornece informações importantes a respeito do comportamento dos compostos envolvidos. A representação gráfica desta relação denomina-se isoterma de adsorção.

Segundo a IUPAC¹ existem seis tipos de isotermas para a adsorção física com diferentes características (Figura 1.7). A do tipo I apresenta alto grau de adsorção em baixas pressões. Quando a pressão é elevada leva a uma contínua saturação, sendo comumente obtidas para materiais microporosos (poros com diâmetro inferior a 2 nm) e podem ser bem representadas pela equação de Langmuir proposta em 1918³¹. Isotermas do tipo II apresentam inicialmente características bem parecidas com a do tipo I, mas à medida que a pressão aumenta a adsorção aumenta significativamente com formação de múltiplas camadas. A isoterma do tipo II é comumente obtida para materiais macroporosos (poros maiores que 50 nm). Ainda para materiais macroporosos podem-se obter isotermas do tipo III. Estas isotermas apresentam baixo grau de adsorção à baixa

pressão e à medida que a pressão aumenta a adsorção aumenta fortemente devido à formação de múltiplas camadas.

Isotermas do tipo **IV** e **V** são características de materiais mesoporosos (poros com diâmetro de 2 a 50 nm), sendo que as espécies apresentam interação forte e fraca, respectivamente. Por fim, a isoterma do tipo **VI** apresenta a formação de multicamadas, característica de materiais com superfície regular e não porosos.

Figura 1.7. Classificação dos diferentes tipos de isotermas de adsorção física, segundo a IUPAC¹. O ponto assinalado por **B** indica a região de transição de monocamada para multicamada. Figura adaptada do trabalho de Sing *et al.*¹



A estocagem de gás em cilindro por meio de compressão possui algumas desvantagens, como por exemplo, grande risco de explosão e elevado custo na compra de equipamentos utilizados durante o processo de compressão e estocagem sob altas pressões. O risco de explosão é o agravante mais crítico. Dessa forma, a busca por meios de armazenamento de gás que viabilizem uma maior estocagem junto a maior segurança é algo que deve ser avaliada.

O armazenamento de gás em um cilindro que contém um material poroso, como o carvão ativo, leva o cilindro a armazenar a mesma quantidade de gás em uma pressão bem menor que a de um cilindro sem o carvão ativo. Isso se dá devido à adsorção física do gás nos carbonos que constituem os poros e na superfície do carvão ativo, facilitando o processo de armazenamento do gás³². Neste âmbito, as MOFs possuem grande potencial para serem utilizadas no armazenamento de gás, vista a sua porosidade, elevada área superficial e baixa densidade³³.

Fischer *et al.*³⁴ em 2009 realizaram, em um primeiro momento, o estudo da adsorção de moléculas de hidrogênio (H₂) em três diferentes IRMOFs: IRMOF-1, IRMOF-6 e IRMOF-20. Os autores obtiveram isotermas de adsorção por meio de cálculos de Monte Carlo Grã-Canônico (GCMC), demonstrando que a baixa temperatura a isoterma de adsorção calculada é inferior a experimental. Já em altas temperaturas a isoterma de adsorção calculada é superior à experimental. A explicação para isso está no fato da simulação de GCMC considerar o gás e a MOF como sendo um sistema ideal. No entanto, do ponto de vista experimental trata-se de um sistema real no qual um gás a baixa pressão possui as forças atrativas como dominantes e a alta pressão as forças repulsivas como dominantes. Outro ponto a ser considerado é que a estrutura real da MOF possui moléculas de solvente e defeitos estruturais. Deste modo, surgem desvios entre isotermas para sistemas ideais e sistemas reais. Os autores relataram que a realização de cálculos de GCMC com a utilização do potencial de Lennard-Jones é uma boa alternativa teórica para obtenção de isotermas, pois esse potencial inclui interações de van der Waals, as quais regem a adsorção física das moléculas de hidrogênio com os sítios das MOFs.

Com foco no estudo da adsorção de gás hidrogênio, Dixit *et al.*³⁵, no ano de 2011, investigaram por meio de cálculos DFT (*Density Functional Theory*) e MP2 (*Møller–Plesset Perturbation Theory – Second Order*) a inclusão dos dopantes Li, Be, Mg e Al nos anéis aromáticos contidos em uma célula primitiva da MOF-5. Os autores obtiveram dados referentes à transferência de carga entre anel e dopante,

visando avaliar qual dopante é o mais indicado para adsorção de hidrogênio e o que leva um dopante acomodar melhor os elétrons da molécula de H_2 . Como resultados, eles obtiveram que o método DFT utilizando o funcional GGA-PBE é indicado para o estudo, pois foi capaz de descrever a dopagem significativamente. Esse estudo mostrou que a interação entre o anel aromático e o metal apresenta grande caráter iônico, uma vez que a transferência de carga resulta no metal com carga parcialmente positiva e o anel passa a ser parcialmente carregado negativamente. Em respeito à adsorção, os metais Li e Al são indicados para serem utilizados no processo de estudo de adsorção de H_2 . A dopagem estabiliza energeticamente a estrutura e ambos os metais polarizam bem as moléculas de hidrogênio próximas. Dessa forma, as moléculas de H_2 passam a interagir com um maior caráter eletrostático com o íon metálico, proporcionando uma adsorção mais efetiva.

Em 2014, Lotfi *et al.* estudaram formas de aumentar a energia de interação de moléculas de H_2 com sítios da MOF-5 a partir de mudanças na estrutura da MOF³⁶. Tais mudanças foram feitas com auxílio de cálculos em fase sólida para uma célula primitiva da MOF-5 (106 átomos) utilizando DFT com o funcional PBE. Já cálculos de interação entre sítio e H_2 foram obtidos com a utilização do DFT-D (DFT com correção de força de dispersão). Das mudanças estruturais relatadas, foi feita a troca de três átomos de carbono dos ligantes por átomos de boro e a inclusão de lítio, cálcio ou escândio como dopante. Foi mostrado que o dopante escândio proporcionou a melhor interação com a molécula de hidrogênio, de modo a acomodar um total de cinco moléculas de hidrogênio com energia de ligação da ordem de 0,28 a 0,37 eV. Os autores também analisaram a funcionalização dos anéis aromáticos pela substituição dos hidrogênios do anel por cloro e bromo. Assim, foi obtida uma melhor energia de adsorção quando os quatro átomos de hidrogênio do anel foram substituídos por quatro átomos de cloro.

No ano de 2017, Xia e Liu³³ estudaram a adsorção de gás hidrogênio na MOF-519 e na MOF-520 nas temperaturas de 77 K e 298 K, sendo utilizado GCMC para a obtenção de isotermas de adsorção. Ambas as MOFs possuem

alumínio com centro metálico. Os resultados mostraram que nas duas temperaturas estudadas a MOF-520 demonstrou uma maior capacidade de adsorção de H_2 comparada a MOF-519, em pressões acima de 30 bar esse fato ficou ainda mais plausível. Foi constatado que o maior tamanho dos poros da MOF-520 contribuiu bastante para a maior adsorção. A adsorção a baixa pressão ocorreu preferencialmente no átomo de alumínio (MOF-520) e nos átomos de oxigênio carboxílico (MOF-519). Em altas pressões a adsorção em ambas as MOFs ocorreu no alumínio e também nos oxigênios carboxílicos. Vale salientar que em 298 K a capacidade de adsorção de ambas as MOFs foi bem inferior do que a 77 K. Isso decorre devido à adsorção ser um processo exotérmico e a dessorção um processo endotérmico. Dessa forma, uma maior temperatura favorece o processo de dessorção, pois quanto maior a temperatura maior a energia fornecida ao sistema, resultando numa menor adsorção.

Avanço nas pesquisas que englobam a adsorção de gás em MOFs é de fundamental importância, vista a alta demanda por fontes de energia renováveis como, por exemplo, o gás hidrogênio para uso em automóveis. Uma vez que a combustão do gás hidrogênio gera moléculas de H_2O (água) como produto final, não há impactos ambientais pela sua utilização em automóveis. Assim, meios de obtenção de uma maior estocagem de gás hidrogênio junto a maior segurança é algo primordial. Neste cenário, as MOFs podem contribuir para avanços nessa área.

Estudar o grau de interação de um determinado gás com os sítios de diferentes MOFs é um passo primordial no processo de investigação. A proposição de modificação estrutural em MOFs também configura um ponto chave nesse processo. Para as investigações citadas, pôde ser notado que a utilização de métodos computacionais tem se mostrado uma ferramenta eficiente.

1.1.3 – Aplicações de Redes Metalorgânicas em Meio Ambiente

Por possuir uma grande variedade de tipos de poro com dimensões que variam consideravelmente, bem como uma grande área superficial, as MOFs têm atraído a atenção de pesquisadores para a solução de problemas ambientais. Dentre estas aplicações, pode-se encontrar uma alternativa para reduzir impactos ambientais causados por diversos poluentes. Neste âmbito pode-se explorar a capacidade de adsorção de moléculas através dos poros das MOFs ou também em sua superfície. Assim, MOFs passam a serem candidatas na captura por meio de adsorção de moléculas que vão desde pesticidas e antibióticos, até gases e elementos radioativos³⁷.

Com respeito às aplicações que exploram a alocação de moléculas no poro, existe uma limitação que está ligada diretamente ao tamanho do poro e ao tamanho da molécula candidata a ser inserida. Isso é bem relevante para alguns pesticidas e antibióticos que possuem grande dimensão estrutural. Já com relação à alocação de um gás, essa limitação é praticamente extinta, dado a pequena dimensão de moléculas de gases, entrando nos poros com extrema facilidade.

Anualmente algumas toneladas de fármacos são sintetizadas e aplicadas no tratamento de doenças, tanto de seres humanos como de animais. Geralmente os medicamentos não são totalmente metabolizados, vindo a ser excretados, e como consequência tornam-se contaminantes ambientais. Estudos revelaram que estes contaminantes podem afetar o metabolismo e causar desequilíbrio na população de organismos aquáticos, bem como podem causar aumento na resistência de bactérias, sendo a contaminação por antibióticos a grande vilã².

Pesticidas são comumente utilizados no controle de pragas, e seu uso provoca a contaminação do solo e de plantas que estejam nas redondezas onde ocorreu a aplicação do mesmo. Assim, como forma de extrair pesticidas que estejam presentes em plantas medicinais, Navickiene *et al.* investigaram a aplicação da MOF $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ na adsorção de pesticidas. Os autores constataram que essa MOF possui potencial para extração dos seguintes

pesticidas: pirimetanil, ametrina, diclofluanida, tetraconazol, fumetralina, cresoxim-metílico e tebuconazol^{2, 38}.

Visando uma alternativa para remoção de antibióticos do meio ambiente, Sá *et al.*³⁹ estudaram a potencial aplicação da MOF ZIF-8 na adsorção do antibiótico oxitetraciclina (OTC). Os autores constataram um grande potencial de adsorção da MOF, a qual proporcionou redução de 60% na quantidade de fármaco utilizado no experimento (50mg) durante o período de 200 minutos. Foi verificado que a via de adsorção da oxitetraciclina consistia na coordenação com os centros metálicos da MOF, constituídos por íons zinco.

Outro exemplo de poluente que vem gerando cada vez mais preocupação é o gás carbônico (CO₂). Estima-se que de 1960 a 2016, a concentração de CO₂ na atmosfera saltou de 310 para 400 ppm. Esta concentração que é extremamente favorecida pela queima de combustíveis fósseis pode chegar a 500 ppm no ano de 2050. Tal salto pode causar vários problemas ao equilíbrio ambiental⁴⁰.

O gás carbônico é um dos agentes responsáveis pelo efeito estufa, o qual se agrava com o passar dos anos, provocando a elevação da temperatura da Terra e o respectivo derretimento de calotas polares. Assim, meios alternativos que proporcionem redução nos níveis de concentração de gás carbônico na atmosfera configuram um avanço. Neste âmbito, as MOFs surgem como candidatas em potencial para aplicação na captura de CO₂⁴⁰, dessorção (separação), ou na transformação fotocatalítica das moléculas de CO₂ em pequenas moléculas orgânicas como ácido metanoico (HCOOH), metanol (CH₃OH) entre outras⁴¹.

Visando avaliar a aplicação e desempenho da MOF-5 no processo de captura de CO₂, Ruiz-Salvador *et al.* utilizaram simulações de Monte Carlo Grã-Canônico (GCMC) para isso. Os autores mostraram que o anel aromático do ligante BDC possui grande importância no processo de adsorção de CO₂, só que o conjunto Zn₄O é o sítio de adsorção mais favorável nesta MOF⁴². Já Zhong *et al.* estudaram teoricamente o desempenho de 151 MOFs no processo de adsorção e dessorção do CO₂ e também do gás metano (CH₄) a partir da elevação de

temperatura. Os autores chegaram à conclusão que temperaturas entre 323 e 423 K são suficientes para promover a dessorção de ambos os gases⁴³.

É sabido que o urânio é um elemento radioativo e altamente tóxico para o ser humano, sendo a contaminação por esse elemento considerado de grande impacto ambiental. Se caso alguma fonte de água for contaminada por este elemento, o consumo não será indicado. Entretanto, se o contaminante puder ser retirado desta fonte o problema estará resolvido. Visando a redução de impactos ambientais causados por este contaminante em água, Chen *et al.* estudaram a aplicação da MOF HKUST-1 na adsorção de urânio³⁷. Assim, esta MOF que possui cobre como centro metálico, foi adicionada em solução aquosa que continha urânio. Foi observado que esta MOF apresentou uma alta capacidade na adsorção de urânio, e que a capacidade de adsorção varia com a mudança do pH da solução. Em pH = 2 observou-se uma porcentagem de adsorção de 99,05%, já em pH = 10 a adsorção foi de 68,88%.

1.2 – Métodos Teóricos

Métodos teóricos de simulação computacional se tornaram ao longo dos anos excelentes ferramentas na investigação científica, pois podem, por exemplo, auxiliar na investigação de diversos sistemas e auxiliar na interpretação de resultados, bem como ser utilizadas no design e estudo de novas estruturas, de modo a proporcionar economia de tempo e de reagentes químicos tais que são comumente utilizados em estudos experimentais, que podem acontecer em várias etapas, encarecendo ainda mais o processo.

Dentre as principais classes de métodos quânticos computacionais existentes, de forma geral, os mais vastamente aplicados em trabalhos científicos são:

- **Hartree-Fock:** Possui considerável exatidão e utiliza puramente os postulados da mecânica quântica em sua abordagem matemática, salvo algumas aproximações para tornar o método aplicável⁴⁴.
- **DFT:** Usa a densidade eletrônica como a variável fundamental na descrição de um sistema eletrônico⁴⁴.
- **Semiempírico:** São derivados do método Hartree-Fock e possuem parâmetros obtidos por ajuste numérico ou derivados de resultados experimentais, que tornam o cálculo mais rápido devido a mais rápida resolução de integrais que demandam grande custo computacional ⁴⁴.

Como no âmbito das simulações computacionais nos deparamos com vários métodos teóricos de cálculo de estrutura eletrônica e é habitual nos questionarmos sobre qual o método que devemos aplicar a determinado sistema. Este é justamente aquele tipo de pergunta que deve ser respondida com outras perguntas: Quais sistemas, quais propriedades, e quão exatas estas necessitam ser obtidas?

Um dos critérios iniciais para a escolha de determinado método de química computacional é saber qual o tamanho do sistema a ser estudado, pois à medida que o sistema cresce precisamos fazer uso de métodos menos exatos, afim de obter uma eficiência computacional maior. Sendo assim, sistemas com dezenas e até pouco mais de uma centena de átomos podem ser estudados utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), e seus resultados apresentam uma elevada exatidão (dependendo do funcional utilizado). Quando os sistemas de interesse possuem centenas ou até milhares de átomos, os métodos semiempíricos são uma excelente opção. Se o sistema é tão grande quanto às proteínas, métodos de natureza químico-quântica tornam-se impraticáveis e métodos baseados na mecânica molecular passam a ser bons candidatos, entretanto esses métodos falham consideravelmente ao descrever propriedades de natureza quântica⁴⁴.

A depender do método escolhido, é possível obter resultados com exatidão bastante satisfatória para que possa suprir a nossa necessidade. Assim, conhecer um pouco sobre os métodos é de grande importância, para facilitar o processo de escolha. No entanto, limitaremos a apresentar apenas os métodos quânticos computacionais que foram aplicados no estudo de determinados problemas que são foco desta tese.

1.2.1 – Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock nos fornece uma boa solução para cálculos de estrutura eletrônica em sistemas envolvendo um grande número de elétrons. Em sua abordagem constam algumas restrições e aproximações matemáticas incluídas no operador hamiltoniano necessárias à obtenção da solução da equação de Schrödinger⁴⁴.

A equação de Schrödinger consiste em uma equação de autovalor comumente expressa da seguinte maneira:

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R) \quad (1.1)$$

em que r e R representam as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, H é o operador Hamiltoniano cuja aplicação na função de onda ψ fornece como solução a própria função de onda ψ (autofunção) e uma constante que é a energia E (autovalor). Caso unidades atômicas sejam utilizadas, a energia será obtida em Hartree.

O operador Hamiltoniano para um sistema contendo N elétrons e M núcleos pode ser descrito como:

$$H = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^M \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (1.2)$$

em que M_A é a massa do núcleo e Z_A é a carga do núcleo. Da equação 1.2 é possível identificar as seguintes contribuições de energia, respectivamente, da

esquerda para a direita: energia cinética nuclear (T_N), energia cinética eletrônica (T_e), atração elétron-núcleo (V_{Ne}), energia potencial de repulsão elétron-elétron (V_e) e energia potencial repulsiva núcleo-núcleo (V_N). De forma compacta, o operador Hamiltoniano é expresso como:

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_e + V_N \quad (1.3)$$

Uma aproximação utilizada no método Hartree-Fock é inicialmente desconsiderar os efeitos relativísticos que ocorrem com os elétrons e aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer, de modo a separar os termos que dependem das coordenadas eletrônicas daquelas nucleares⁴⁴. De modo simplificado pode-se entender tal aproximação levando em consideração que a massa dos elétrons é cerca de 1836 vezes menor que a dos prótons e nêutrons. Consequentemente, podemos esperar que a velocidade dos elétrons sejam muito maior que a velocidade do núcleo. Sendo assim, podemos supor que os elétrons se movem ao redor de um conjunto de núcleos fixos⁴⁴.

Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja, considerando os núcleos fixos, a partir da equação 1.3 obtemos como resultado:

$$H = T_N + V_{Ne} + V_e + V_N \quad (1.4)$$

A equação 1.4 pode ser descrita como a soma do Hamiltoniano eletrônico com o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

$$H = H_{ele} + V_N \quad (1.5)$$

Com o operador Hamiltoniano eletrônico sendo dado por:

$$H_{ele} = T_N + V_{Ne} + V_e \quad (1.6)$$

Da equação 1.6 podemos identificar termos que possuem dependência eletrônica com apenas um elétron e termos com dependência de dois elétrons. Dessa forma, a equação acima ainda pode ser dividida em duas partes, resultando em:

$$H_{ele} = O_1 + O_2 \quad (1.7)$$

O operador de um elétron O_1 é dado por uma soma de operadores de um elétron:

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (1.8)$$

Da equação 1.2 podemos identificar que o operador $h(i)$ é dado por:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} \quad (1.9)$$

Por outro lado, o operador de 2 elétrons O_2 é descrito pela equação 1.10.

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.10)$$

O objetivo aqui é apenas abordar os aspectos principais associados ao método Hartree-Fock, na descrição de sistemas com 2 elétrons, não adentrando nos detalhes matemáticos do método. Assim veremos apenas aspectos gerais, e ao lidar com o método Hartree-Fock não podemos deixar de citar o uso do princípio variacional e a descrição da função de onda eletrônica total por meio de um único determinante, conhecido como determinante de Slater, em termos de funções spin-orbital⁴⁴. Uma função de onda deve ser antissimétrica e satisfazer ao Princípio da Exclusão de Pauli. Uma propriedade conhecida do determinante é que a troca de duas linhas resulta na troca do seu sinal, isso é semelhante a trocar as coordenadas de dois elétrons. Além disso, através do determinante de Slater impomos algebricamente o Princípio da Exclusão de Pauli, pois duas linhas ou duas colunas iguais em uma dada matriz, resultam em um determinante igual a zero.

O método Hartree-Fock está dividido em 3 categorias com aplicações específicas:

- Hartree-Fock Restrito (RHF do inglês, *Restricted Hartree-Fock*): Restrição de que em cada orbital existem dois elétrons com spins opostos, dessa forma, as coordenadas espaciais dos dois elétrons são condicionadas a

serem iguais. Esta abordagem é comumente usada para a descrição de sistemas com número par de elétrons, os quais são ditos possuírem camada fechada.

- Hartree-Fock não Restrito (UHF do inglês, *Unrestricted Hartree-Fock*): Caracterizado por não fazer nenhuma restrição às coordenadas espaciais, sendo indicado para tratar sistemas de camadas abertas.
- Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (ROHF): Nele o tratamento da camada fechada é feito impondo restrições nas coordenadas espaciais dos elétrons de camada fechada enquanto que a camada aberta é tratada de modo não restrito⁴⁴.

O método de Hartree-Fock é indicado no tratamento de sistemas pequenos, pois o aumento do número de átomos do sistema leva a um aumento expressivo do custo computacional devido ao grande número de integrais que necessitam ser resolvidas. Esse método é bem rigoroso, sendo relativamente semelhante ao método da Teoria do Funcional da Densidade com respeito ao tempo computacional, e para ambos o tempo computacional para tratar um determinado sistema é muito maior que o necessário para que os métodos semiempíricos tratem o mesmo sistema.

1.2.1.1 – Funções de Base

As funções de bases são fundamentadas na ideia de que os orbitais moleculares são formados pela combinação linear de orbitais atômicos. Elas representam os orbitais atômicos, assim, os orbitais moleculares serão obtidos pela combinação linear das funções de base.

Se quisermos representar o átomo de Si usando um conjunto de funções de bases dito mínima, teremos funções do tipo 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z. Se tivéssemos lidando com o Li teríamos funções do tipo 1s, 2s. Agora digamos que queremos descrever um sistema constituído por uma molécula de O₂, logo

teremos funções atômicas do tipo $1s$, $2s$ e $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, para cada átomo de O, e as suas combinações lineares levam à formação dos orbitais moleculares⁴⁵.

Para cada tipo de função de base temos um múltiplo de funções ditas primitivas, ilustrada na Tabela 1.1:

Tabela 1.1. Tipos e quantidades de funções utilizadas para descrever cada tipo de orbital atômico.

Tipo de Função	Número de funções base	Número de funções Gaussianas
s	1	1
p	3	3
d	5	6
f	7	10

A terminologia do conjunto de base é usada para englobar todas as funções de base que são usadas no tratamento do sistema, sendo separadas basicamente nas regiões de caroço e de valência. A depender da maneira como queiramos descrever a região do caroço e da valência, tais regiões podem ser divididas.

Os principais conjuntos de funções de base são:

- Base mínima: STO- n G, onde $n = 2, 3, 4, 5$ ou 6 ;
- Base Split Valence: n -21G, $n = 3$ ou 6 e n -31G com $n = 4, 5$ ou 6 , em que a camada de valência é separada em 2 partes a externa e a interna;
- Base Triple Valence: n -311G, $n = 6$, em que a camada de valência é separada em 3 partes;
- Base Double Zeta e Triple Zeta: na qual todas as camadas são separadas.

Ao tratar a molécula de água usando o conjunto de funções de base 3-21G, o número 3 significa que o caroço será tratado com três funções gaussianas (GTOs primitivas), o 2 representa o tratamento da camada interna de valência em

termos de duas funções gaussianas e o 1 refere-se ao uso de uma gaussiana para tratar a camada externa. Para a molécula de H_2O , os orbitais do oxigênio em termos da função de base 3-21G são 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, 3s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, e para cada átomo de hidrogênio tem-se: 1s, 2s^{45a}.

Tabela 1.2. Associação direta entre tipo de orbital do átomo de oxigênio e tipo de funções utilizadas para um conjunto de função de base 3-21G.

Tipo	Caroço	Valência							
Orbital	1s	2s		2p					
Funções	1s	2s	3s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$
Gaussianas	3	2	1	2	2	2	1	1	1

Com o intuito de descrever melhor as ligações, podemos estender as funções de bases com a inclusão de funções de polarização. Estas são representadas pelo sinal “*” depois do “G”, indicando a inclusão de funções de polarização (d) nos átomos pesados (todos os átomos da Tabela periódica com exceção do H) e se incluirmos um segundo “*” significa a inclusão também de funções do tipo p nos átomos leves, assim podemos escrever “**” ou (d, p).

Outra estratégia empregada para estender uma função de base, consiste em adicionar funções difusas para descrição dos orbitais. Estas são representadas pelo sinal “+” antes do “G”, indicando a inclusão de funções difusas tipo s e p nos átomos pesados. A inclusão de componentes difusos é importante para a descrição de ligações fracas e para uma melhor descrição da camada de valência. O uso de “++” indica a inclusão de funções difusas em todos os átomos pesados e também nos hidrogênio^{45a}.

A Tabela 1.3 mostra para a molécula de água, como as escolhas do conjunto de funções de base e de suas extensões impactam na energia total do sistema.

Tabela 1.3. Aplicação de diferentes conjuntos de bases no tratamento de uma molécula de água utilizando o Gaussian-09W⁴⁶.

Base utilizada	Nº de Funções base	Nº Funções de Gaussianas	Energia RHF (Hartree)
3-21G	13	21	-75.5859596632
6-21G	13	24	-75.8884340586
6-31G	13	30	-75.9853589489
6-31G*	19	36	-76.0107465000
6-31G**	25	42	-76.0236150192
6-31+G**	22	46	-76.0312305235
6-31++G**	31	48	-76.0313090366

Da Tabela 1.3 temos que quanto maior o conjunto de bases usado menor é o valor da energia calculada para esse sistema no estado fundamental. Como o sistema estudado é constituído por apenas três átomos, totalizando 10 elétrons, não encontramos diferenças significativas referentes ao tempo computacional, tais que nem foram expostos na Tabela. Mas para sistemas maiores nos deparamos com um problema, quanto maior a base utilizada maior é o tempo computacional necessário para a realização dos cálculos.

1.2.2 – Teoria do Funcional da Densidade

Este método descreve a energia de um sistema como um funcional da densidade eletrônica (ρ), de modo que o mínimo deste funcional equivale à energia do estado fundamental. Essa densidade eletrônica trabalha como a função de onda utilizada na equação de Schrödinger, apesar disso, a função de onda que pode ser extraída também poder ser utilizada para interpretações qualitativas⁴⁴. As ideias principais deste método são baseadas nos teoremas de Hohenberg-Kohn⁴⁴,

⁴⁷, do qual também diz que a partir da densidade eletrônica, é possível obter o potencial externo e o número de elétrons, como consequência o operador Hamiltoniano, bem como diz que a energia total para uma determinada densidade eletrônica é maior ou igual à zero, e esta será sempre maior ou igual à energia exata do sistema.

$$E = E_v[\rho] \quad (1.11)$$

na expressão o termo v expressa a dependência com o potencial externo

Neste método temos a substituição da dependência das $4N$ coordenadas ($3N$ para descrever a posição no espaço e $1N$ para o spin eletrônico) pela densidade eletrônica, assim passamos a trabalhar intrinsecamente com as $3N$ coordenadas especiais. A diferença fundamental do método DFT para o Hartree-Fock está na descrição do Hamiltoniano, no qual a evolução do tratamento matemático engloba a densidade eletrônica como grandeza fundamental na equação, assim a energia pode ser escrita como:

$$E = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (1.12)$$

em que T é o termo de energia cinética, V é o termo de repulsão elétron-elétron e v é o potencial externo.

Quando é preciso executar um cálculo DFT é mandatório especificar um funcional para o tratamento do sistema. Na maioria dos pacotes computacionais que apresentam o método DFT implementado, existe uma grande gama de funcionais de correlação e troca disponíveis. Aqui não serão reportados os pormenores envolvidos na construção dos funcionais, no entanto, podemos citar o funcional PBE⁴⁸ e o B3LYP⁴⁹ como exemplo de funcionais comumente utilizados em diversos tipos de estudos teóricos.

Em decorrência da grande exatidão entre as propriedades calculadas com DFT frente às correspondentes propriedades experimentais, estes métodos têm

ganhado grande prestígio no meio científico. Contudo, vale destacar que a exatidão associada ao cálculo DFT está diretamente ligada a uma boa escolha do funcional e do conjunto de funções de bases usados para o tratamento do sistema, pois os resultados obtidos dependem fortemente desses dois parâmetros. Até mesmo para os mais experientes na área de química computacional definir qual a melhor combinação de funcional e conjunto de funções de base não consiste em uma tarefa simples.

1.2.3 – Métodos Semiempíricos

Há cerca de 70 anos atrás, os computadores estavam em início de desenvolvimento e a execução de cálculos químico-quânticos eram praticamente impraticáveis. Na tentativa de poder estudar sistemas relevantes, cientistas buscaram aproximar ainda mais os métodos quânticos existentes, sobretudo o método Hartree-Fock, considerando certas quantidades como parâmetros e ajustando estas a dados experimentais. Através deste procedimento buscou-se simplificar o cálculo de integrais complexas, reduzindo o custo computacional exigido. Os métodos gerados a partir deste procedimento ficaram conhecidos como métodos semiempíricos⁴⁴.

Já é de nosso entendimento que métodos como HF e DFT apesar de descreverem propriedades eletrônicas com exatidão maiores que os métodos semiempíricos, eles possuem limitações com respeito ao tamanho dos sistemas a serem calculados. À medida que se aumenta o número de átomos do sistema a ser estudado, maior é o tempo de cálculo envolvido. Mesmo com computadores de alto desempenho disponíveis atualmente, sistemas com centenas de átomos podem consumir meses de processamento.

Os primeiros métodos semiempíricos surgiram no início da década de 50 e tratavam-se de métodos qualitativos e semiquantitativos⁵⁰ para descrição de sistemas que possuem orbitais moleculares do tipo π . Avanços nessa teoria se deram a partir da pesquisa desenvolvida em 1952 por Dewar, a qual foi publicada

em uma série de artigos que descrevem em detalhes os princípios dos métodos semiempíricos⁵⁰⁻⁵¹.

Os métodos semiempíricos surgiram em uma época em que os recursos computacionais eram bastante limitados. Assim, os métodos semiempíricos foram fruto do desejo de se realizar cálculos químico-quânticos para sistemas maiores, demandando baixo recurso computacional e que mantivessem ainda certa capacidade preditiva de propriedades experimentais. Os métodos semiempíricos resolvem de forma autoconsistente a equação de Schrödinger. As restrições matemáticas presentes nos métodos semiempíricos são corrigidas pelo uso de parâmetros ajustáveis. A substituição de integrais complexas por mais simples e o uso de aproximações proporcionam a redução do custo computacional, entre as aproximações temos que integrais de repulsão entre orbitais sejam representado por um valor médio, integrais de repulsão eletrônica que depende da sobreposição de orbitais centrados em átomos diferentes são anulados, bem como é imposta aproximação em integrais de um elétron e dois centros⁴⁴.

Apesar da grande limitação dos computadores da época, os métodos semiempíricos fizeram sucesso, pois puderam ser aplicados a um amplo grupo de sistemas. Embora a sua exatidão fosse bem limitada, ele apresentava resultados satisfatórios.

Em seu processo evolutivo, os métodos semiempíricos tornaram-se cada vez mais sofisticados em relação às correções, aproximações e melhorias no processo de parametrização. Essa evolução fez dos métodos semiempíricos uma poderosa ferramenta na descrição, por meio de química quântica, de sistemas e propriedades com grande nível de exatidão. Assim, sistemas com milhares de átomos⁵² puderam ser tratados quanticamente. Vale destacar que a realização de cálculos de natureza quântica para sistemas com milhares de átomos é uma tarefa bastante dispendiosa.

Neste ínterim, além de poder ser aplicado para macromoléculas os métodos semiempíricos também são candidatos naturais quando é preciso calcular inúmeras estruturas ao mesmo tempo, ou ainda no cálculo de várias estruturas

sequenciais como acontece no processo de *design* de novas moléculas utilizando Química Teórica Combinatória⁵³.

A seguir, descreveremos características importantes dos métodos semiempíricos usados no nosso trabalho, a saber: AM1, PM3, PM6, PM7 e RM1.

1.2.3.1 – Método AM1

O método AM1 (do inglês, *Austin Model 1*) foi desenvolvido a partir da descrição matemática do seu antecessor o método MNDO (do inglês, *Modified Neglect of Diatomic Overlap*) sendo que ambos os métodos foram desenvolvidos por Dewar e colaboradores⁵⁴. O método MNDO possuía uma tendência errônea em descrever interações repulsivas núcleo-núcleo, como exemplo, átomos distantes de 2 a 3 Å possuíam alta repulsão. O método AM1 trouxe em sua formulação modificações das funções de repulsão nuclear que passaram a se concentrar na região internuclear e foram adicionadas funções gaussianas que descrevem interações atrativas, como meio de compensar a larga repulsão que o MNDO demonstrava⁵⁵.

Uma importante evolução do método AM1 quando comparado com seus antecessores foi à melhora na descrição da força das ligações de hidrogênio⁵⁵.

Os átomos parametrizados para este método são apresentados na Figura 1.8, e nela é possível notar que apenas os metais de transição molibdênio, zinco, cádmio e mercúrio possuem parâmetros disponíveis. Outro metal de transição fora estes listados não podem ser descritos utilizando o método AM1.

Figura 1.8. Elementos Parametrizados para o AM1⁵⁶.

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
H																	
Li	Be												C	N	O	F	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca										Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr					Mo					Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	La	Lu								Hg	Ti	Pb	Bi			

Lantanídeos

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Para calcular estruturas que possuam íon lantanídeo com carga 3+ (Ln^{+3}) com o método AM1, se faz necessário a utilização do modelo *Sparkle*, o qual trata o íon metálico como uma carga pontual que interage com os ligantes por meio de interação eletrostática⁵⁷. O procedimento de desenvolvimento de um modelo baseado na aproximação *Sparkle* consiste em parametrizar um Hamiltoniano semiempírico, representando o íon lantanídeo por uma carga coulômbica +3e sujeita a um potencial repulsivo esférico e^{-ar} .

O modelo *Sparkle*, implementado no pacote computacional MOPAC2012⁵⁸, foi desenvolvido na Universidade Federal de Pernambuco, e considera que os elétrons 4f do íon lantanídeo não participam efetivamente da ligação química por possuir baixos valores em suas integrais de *overlap*, com isso o modelo passa a tratar o íon como uma carga pontual que tem valor igual ao número de oxidação do íon.

1.2.3.2 – Método PM3

A formulação matemática do método PM3 (do inglês, *Parametric Method 3*) é semelhante à usada na construção do método AM1. Uma das poucas diferenças está no tratamento das integrais de repulsão caroço-carço, na qual o número de funções gaussianas por átomo foi reduzido de quatro (AM1) para dois (PM3) estas que descrevem repulsão nuclear^{45a}. Entretanto, o processo de parametrização foi muito mais aprimorado e contou com a inclusão de orbitais *d* na sua formulação^{45a, 59}.

A lista de átomos parametrizados para o método PM3 difere do AM1, apenas pelo fato do PM3 possuir parâmetros para boro (B), e de não possuir parâmetros para molibdênio⁵⁶ (Mo). Para o tratamento de estruturas que possuem íons lantanídeos com carga 3+ (Ln^{+3}) é necessário também que seja utilizado o modelo *Sparkle*⁶⁰.

1.2.3.3 – Método PM6

O método semiempírico PM6 (do inglês, *Parametric Method 6*) é resultado da modificação da parcela de interação caroço-carço feita no método NDDO (do inglês, *Neglect of Diatomic Differential Overlap*) que foi primeiramente desenvolvido por Pople⁶¹, tal método é antecessor do MNDO. O nome PM6 surgiu como uma continuação de seus antecessores publicados (PM3) e não publicados (PM4 e PM5)⁶². Ele possui uma grande gama de átomos parametrizados (Figura 1.8).

Na Figura 1.9 podemos observar que todos os metais de transição foram parametrizados, e que elementos da família dos gases nobres (VIII) também possuem parâmetros. O PM6 abriu uma nova janela para aplicações de métodos semiempíricos, de modo que comparado aos seus antecessores ele é o mais completo em termos de elementos parametrizados. Este ponto é muito importante quando o objetivo é a aplicação de métodos semiempíricos no estudo de MOFs, visto que boa parte destas estruturas contém metais de transição.

Figura 1.9. Elementos Parametrizados para o PM6⁵⁶.

I	II												III	IV	V	VI	VII	VIII
H																		He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

Lantanídeos

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

O procedimento de parametrização do método PM6 contou com um grande conjunto de estruturas cristalinas. Algumas das estruturas utilizadas no banco de dados foram obtidas através de cálculos teóricos obtidos por meio de DFT com o uso do funcional B3LYP⁶². Também é importante relatar que diferente dos métodos descritos anteriormente, o método PM6 possui parâmetros diatômicos.

Do mesmo modo que o AM1 e o PM3, o cálculo de estruturas que possuam íon lantanídeo com carga 3+ (Ln^{+3}) necessita da utilização do modelo *Sparkle*⁶³.

1.2.3.4 – Método PM7

O método PM7 (do inglês, *Parametric Method 7*) surgiu a partir da necessidade de corrigir pequenos erros na descrição de moléculas, íon e sólidos cristalinos⁶⁴ feitos pelo PM6. O PM6 apresenta consideráveis desvios nos valores de comprimento de ligação, causados por falha na descrição da parcela de repulsão atômica para as ligações Na-Na, Br-N, Br-O, Br-Br, S-N, S-S, S-O, S-Cl,

I-N, I-O e I-I. Assim, a partir da realização de maiores modificações nas equações do método NDDO e consequente parametrização dos átomos (Figura 1.9) deu-se o surgimento do método PM7. O método PM7 apresenta considerável redução dos erros na descrição da geometria e do calor de formação de moléculas, íons e sólidos cristalinos quando comparado com o PM6⁶⁵.

As novas modificações contaram com ajustes ou inclusões de integrais em parcelas que possuem relação direta com repulsão nuclear, repulsão eletrônica e atração elétron-núcleo, de forma que resultasse em um balanço mais coerente entre estes termos. Também foram corrigidas falhas na descrição da energia de orbitais de sólidos cristalinos⁶⁵.

Assim como o PM6, o PM7 também contou com um grande conjunto de estruturas cristalográficas e moléculas previamente calculadas com DFT/B3LYP ao seu conjunto de parametrização, e os mesmos elementos que possuem parâmetros para PM6 também possuem parâmetros para o PM7, conforme pode ser observado na Figura 1.10. Da mesma forma que o método PM6, o PM7 também possui parâmetros diatômicos.

Figura 1.10. Elementos Parametrizados para o PM7⁵⁶.

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

Lantanídeos

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Assim como os métodos AM1, PM3 e PM6 é possível calcular estruturas que possuam íons lantanídeos apenas se a carga do mesmo for +3 (Ln^{3+}), e para que isso seja possível é necessário usar o modelo *Sparkle*⁶⁶.

1.2.3.5 – Método RM1

O método RM1 (do inglês, *Recife Model 1*) foi desenvolvido a partir de uma colaboração do grupo de Química Teórica e Computacional da UFPE (Universidade Federal de Pernambuco) com o desenvolvedor dos métodos AM1, PM3, PM6 e PM7, o Prof. James J. P. Stewart⁶⁷. O RM1 possui a mesma formulação do método AM1, contudo foi desenvolvido a partir de um procedimento de parametrização muito mais elaborado e contou com um conjunto muito maior de estruturas que o AM1, o qual foi parametrizado em 1985⁴⁴⁻⁴⁵.

Embora o método RM1 possua parâmetros para uma quantidade bem reduzida de átomos, estes são de grande importância do ponto de vista biológico. Vale destacar que os elementos parametrizados no RM1 fazem parte da maioria das moléculas que são responsáveis pela vida em nosso planeta. Os átomos parametrizados para o método RM1 estão apresentados na Figura 1.11, e notamos que com exceção dos lantanídeos, apenas 10 átomos possuem parâmetros para este método.

No processo de parametrização do método, os parâmetros atômicos foram ajustados considerando dados experimentais de calor de formação, momento de dipolo, potencial de ionização e parâmetros geométricos como distâncias e ângulos de ligação. O conjunto de parametrização contou com 1736 moléculas representativas da bioquímica e química orgânica⁴⁴.

Figura 1.11. Elementos Parametrizados para o RM1⁵⁶.

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
H																	
													C	N	O	F	
														P	S	Cl	
																Br	
																I	
		La	Lu														

Lantanídeos

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Diferentemente dos métodos descritos anteriormente, com o RM1 podemos calcular estruturas que possuam íons lantanídeos com carga 3+ tanto com a utilização do modelo *Sparkle* quanto considerando a adição de orbitais no Ln^{+3} . Recentemente, o RM1 foi parametrizado para descrever as interações do íon lantanídeo com os ligantes, levando em consideração uma parcela de interação covalente. Foi notado que as ligações de coordenação envolvendo um íon lantanídeo e átomos de carbono, enxofre, cloro e bromo apresentam grau de covalência não negligenciável. Como os elétrons f não foram considerados explicitamente, para a parametrização foi assumido que todos os íons lantanídeos apresentam a seguinte configuração eletrônica: $\{[\text{Xe}] 4f^n\}5d^16s^2$, em que n assume, por exemplo, o valor 6 para o Eu e 8 para o Tb. Dessa forma, a configuração $\{[\text{Xe}] 4f^n\}$ foi usada para descrever o potencial efetivo de caroço implícito no modelo semiempírico e a carga do caroço do íon foi especificada como +3e⁶⁸. O conjunto de base semiempírico usado é composto pelos orbitais 5d, 6s e 6p para um total de 9 orbitais. Então, cada íon lantanídeo no presente modelo contribui com três elétrons para a camada de valência. Com este novo

esquema de parametrização do modelo RM1 para lantanídeos, buscou-se uma possível melhora na descrição estrutural de poliedros de coordenação que contenham íon lantanídeo como centro metálico⁶⁸.

Iremos analisar a desenvoltura dessa parametrização no capítulo 3.1, no qual aplicamos os diferentes métodos descritos aqui em 83 diferentes MOFs que contem íons lantanídeos como centro metálico.

1.3 – Uso do Monte Carlo Grã-Canônico para obtenção de isotermas de adsorção em MOFs

O método de Monte Carlo Grã-Canônico⁶⁹ (GCMC – do inglês *Gand Canonical Monte Carlo*) consiste basicamente na aplicação do método de Monte Carlo através de distribuição aleatória de determinada amostragem ao ensemble grande canônico. O Monte Carlo é um método no qual utiliza variáveis aleatórias para resolver um ou mais problemas por meio de simulação numérica, e seu nome advém de uma analogia a região de Monte Carlo que é famosa pelos seus cassinos cujos sorteios são realizados de forma aleatória⁶⁹.

O ensemble considera que o nosso sistema fechado, de volume, composição e temperatura constante pode ser reproduzido por meio de uma grande quantidade de replicas, e estas estão em contato térmico sendo possível a realização de trocas de energia. Existem três tipos de ensemble, os quais diferem entre si na condição do sistema, sendo eles o ensemble microcanônico (sistemas com mesmo N , V e E), ensemble canônico (N , V e T comuns) e ensemble grã-canônico (μ , V e T comuns)⁷⁰.

O ensemble Grã-canônico que é o utilizado no método em questão, trata um determinado sistema que está em contato e equilíbrio com um grande reservatório térmico e de partículas. Este contato é realizado por barreiras que permitem a troca de partículas e de energia a uma temperatura constante.

Em estudos que envolvem a avaliação da capacidade de adsorção com o objetivo de obter isotermas de adsorção, o método de Monte Carlo Grã-Canônico é o mais indicado e utilizado pela comunidade científica⁷¹. Na simulação do ensemble grã-canônico o potencial químico, o volume e a temperatura (μ , V , T) são mantidos constantes, de modo que existe um equilíbrio entre a temperatura e o potencial químico para o gás e a forma adsorvida, e entre o grande reservatório e a caixa de simulação, permitindo que um número de moléculas adsorvidas possa variar ao longo da simulação, passando do reservatório para a caixa de simulação.

No método GCMC, as combinações possíveis são geradas aleatoriamente para encontrar entre inúmeras possibilidades qual ou quais são as que possibilitam um menor valor de energia. Neste método existe uma forte dependência entre o número de ciclos e a qualidade do resultado. Dessa forma, teoricamente o aumento do número de ciclos fornece melhores resultados, mas como já é esperado o tempo computacional também aumenta³⁰. A depender do tamanho e condições do sistema, o tempo pode se tornar um fator limitante.

Na simulação de materiais como as MOFs, a caixa de simulação é representada pela célula unitária, que pode ou não conter condições periódicas. O gás a ser analisado é representado por partículas cujas interações podem ser descritas em termos de potenciais. Os potenciais descrevem a interação entre os componentes do sistema, como gás-gás e gás-MOF em conjunto com o campo de força, no qual o campo de força tem o papel de representar as características da MOF e do gás a ser utilizado.⁷²

O cálculo da energia potencial do sistema para uma determinada disposição pode, por exemplo, ser simplificada a partir da combinação da equação de Lennard-Jones com o potencial de Coulomb³⁰, descrito pela Equação 1.13.

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (1.13)$$

em que r_{ij} é a distância entre os átomos i e j que possuem cargas q_i e q_j .

De modo que o potencial de Coulomb descreve bem interações fortes e interações de longa distância, já o potencial de Lennard-Jones descreve bem as interações por forças de van der Waals (fraca) entre os pares que estão a curta distância⁷², e nesta equação os termos que ϵ e σ são parâmetros ajustados os quais se referem ao potencial mínimo de energia e a separação (distância) quando $V=0$ ⁷³.

Nesse processo, a utilização parâmetros que descrevem a interação entre o gás e a MOF, e entre as moléculas de gás é de fundamental importância, de modo a reproduzir eficientemente as fases vapor-liquido coexistindo⁷⁴.

Para a obtenção da isoterma de adsorção basta realizar uma sequência de simulações variando continuamente o valor da pressão em que se encontra a caixa de simulação mantendo a temperatura constante. Desta simulação, cada ponto fornece informações referentes ao número total de moléculas contidas na caixa de simulação e o número de moléculas adsorvidas. Assim, podemos obter a isoterma de adsorção absoluta e a isoterma de adsorção em excesso.

A isoterma de adsorção absoluta considera todas as moléculas contidas na caixa de simulação (moléculas adsorvidas e não adsorvidas). Já a isoterma de adsorção em excesso, a qual condiz com as isotermas obtidas experimentalmente, considera apenas as moléculas que estão adsorvidas na MOF. Para a obtenção da isoterma de adsorção em excesso, é necessário o fornecimento da fração média de hélio (*helium void fraction*), que é intrínseca de cada estrutura. Esta fração relaciona o volume do poro ocupado por átomos de hélio e o volume de poro vazio.

O fornecimento da fração média de hélio torna possível a reprodução da isoterma de adsorção obtida experimentalmente. No experimento a utilização do

gás hélio proporciona a eliminação dos efeitos de empuxo causados na balança submetida à alta pressão. Como o hélio possui quase que nenhuma afinidade com a estrutura da MOF, ele passa a ser o gás mais indicado nesses estudos, pois não irá interferir na contabilização de moléculas adsorvidas do gás analisado. Na simulação não contamos com efeitos de empuxo, mas para determinar apenas quantidade de moléculas adsorvidas a fim de simular o experimento são descontadas as moléculas que naturalmente ocupariam o poro da MOF, sem sentir as forças de atração da superfície.

1.4 – Descrevendo uma estrutura em Fase Sólida

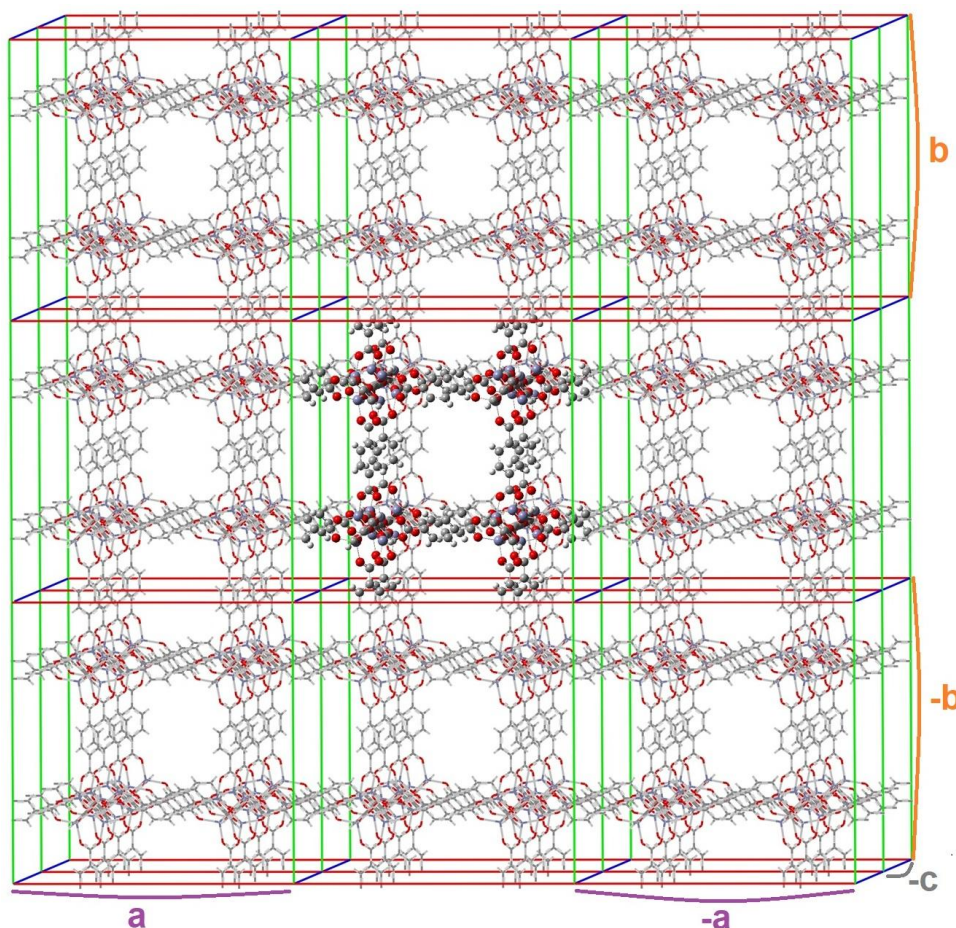
Uma característica das MOFs é que elas possuem uma estrutura com uma simetria regular repetitiva em todas as direções (sólido cristalino), diferente de um sólido amorfo, no qual o arranjo se encontra desordenado. Por meio do uso de simulação computacional podemos descrever as MOFs e obter propriedades de interesse. Para isso é preciso conhecer um pouco dos seus aspectos estruturais para poder simplificar ao máximo possível o tratamento teórico desses sistemas tão complexos.

Os sólidos cristalinos podem ser classificados em: moleculares, reticulares, metálicos e iônicos. As MOFs geralmente são constituídas por parcelas de ligações iônicas presentes em sólidos iônicos (parte que envolve o centro metálico e os carboxilatos, por exemplo). Ao longo da sua extensão pode se caracterizar como um sólido molecular (parcelas individuais mantidas unidas por forças interatômicas), como um sólido reticular (formado por ligações covalentes através da extensão do sólido) ou ainda como um misto das duas.

Se observarmos uma MOF, como por exemplo, a MOF-5 que possui número de deposição 277428 (Figura 1.12), é possível notar que a estrutura se repete regularmente, mas nela existe uma porção ou unidade fundamental que se repete ao longo de toda a estrutura. Se separarmos esse fragmento mínimo

chegaremos à célula unitária. Para a MOF-5 a célula unitária possui um empacotamento cúbico no chamado retículo de Bravais. Se realizarmos movimentos de translação com essa célula unitária é possível recriar todo o sólido monocristalino (sem defeitos).

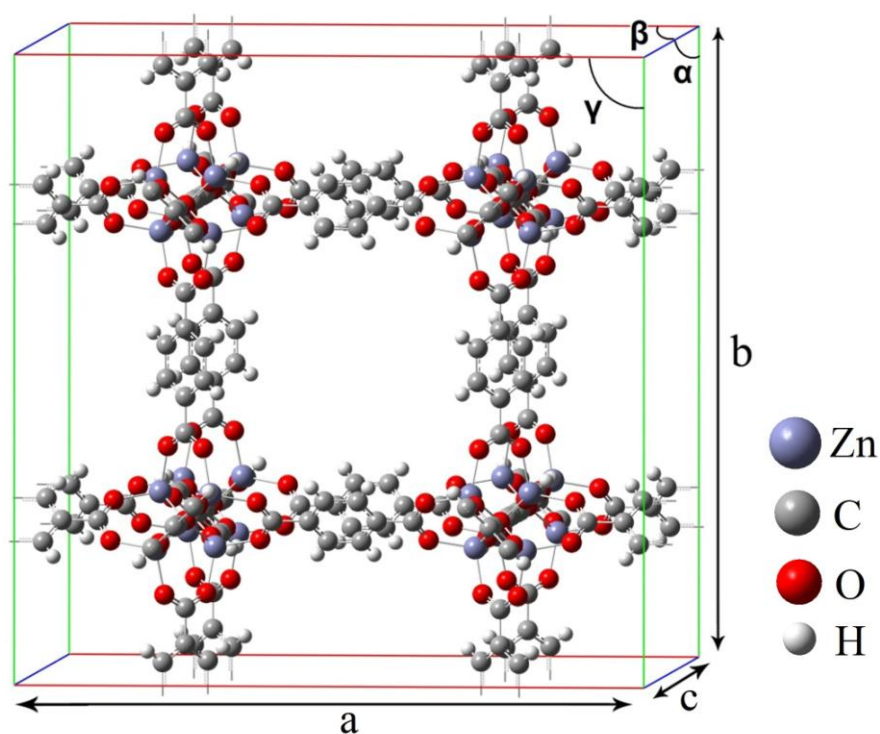
Figura 1.12. Supercélula da MOF-5, gerada a partir da replicação dos parâmetros de rede em a , b , $-a$, $-b$ e $-c$.



Na Figura 1.13 é possível observar a célula unitária da MOF-5, a qual pode ser descrita em termos dos parâmetros de rede a , b , c , α , β e γ , ou ainda como vetores de translação. Os termos a , b e c representam as dimensões da célula unitária e α , β e γ representam os ângulos da célula unitária. Para a célula unitária da MOF-5 os valores de a , b e c são iguais a $25,89 \text{ \AA}$, enquanto que os parâmetros α , β e γ também possuem mesmo valor que é de 90° ⁷⁵.

Em pacotes computacionais podemos fornecer, a depender do caso, um fragmento que pode ser a célula unitária duplicada, triplicada ou ainda maior (*supercélula*). No entanto, quanto maior o fragmento maior o custo computacional envolvido. A célula unitária mostrada na Figura 1.13 possui 424 átomos, sendo recomendável a utilização de métodos semiempíricos para o cálculo da mesma. Contudo, encontra-se na literatura cálculos da MOF-5 com DFT, para tanto os autores trabalharam com a célula unitária primitiva que possui apenas 106 átomos³⁵⁻³⁶.

Figura 1.13. Descrição espacial da célula unitária da MOF-5.



Durante o cálculo da geometria do estado fundamental, os parâmetros de rede descritos como vetores de translação podem relaxar, buscando valores que proporcionem um mínimo de energia ao sistema. A magnitude na variação dos parâmetros estruturais e dos vetores de translação está associada ao método

utilizado e ao gradiente de normalização imposto no cálculo⁵⁶. Dessa forma, uma análise sistemática de métodos para a descrição de MOFs é altamente justificável.

1.5 – Princípios da Espectroscopia dos Lantanídeos

Para entender melhor as discussões desta tese quanto às propriedades luminescentes, é necessário apresentar alguns conceitos básicos que permeiam o fenômeno da luminescência.

A emissão em LOFs bem como em complexos contendo íons lantanídeos ocorre a partir do chamado efeito antena. Nesse processo a parte ligante do sistema é excitada por meio de radiação eletromagnética na região do ultravioleta ou visível. Com isso, o ligante é promovido a um nível de energia singlete excitado (S_1), podendo decair para nível tripleto (T), bem como para o estado singlete fundamental (S_0). Outra possibilidade consiste na transferência de energia da parte ligante para o íon Ln^{3+} , provocando assim, uma excitação indireta do íon. Uma vez excitado, ocorre decaimento de energia do íon lantanídeo, resultando em emissão de radiação eletromagnética compreendida na região do visível ou do infravermelho, a depender da natureza do íon em questão.

Ao longo desta tese serão apresentados os resultados referentes aos dados luminescentes de sistemas contendo apenas o íon Eu^{3+} , o qual constitui o íon lantanídeo mais vastamente estudado do ponto de vista teórico, uma vez que apenas este possui metodologia para cálculo de propriedades luminescentes até o momento. Antes de adentrarmos nos resultados propriamente acerca de transferência de energia envolvendo íon Ln^{3+} e seus ligantes, faz-se necessário conhecer alguns aspectos concernentes à estrutura eletrônica do íon Eu^{3+} .

1.5.1 – Termos espectroscópicos e microestados.

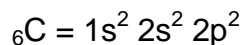
Uma configuração eletrônica do tipo $4f^N$ gera uma grande quantidade de níveis eletrônicos. Esses níveis são caracterizados por termos espectroscópicos, os quais são representados pela fórmula geral $^{2S+1}L_J$, em que S representa o número quântico do momento angular do spin total, L o número quântico do momento angular orbital total e J ($J = L+S$) o número quântico do acoplamento spin-órbita. Para entendermos como ocorre a obtenção dos termos espectroscópicos para uma dada configuração eletrônica, temos que ter em mente o princípio da exclusão de Pauli. Segundo este princípio não é possível ter dois elétrons com os quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) iguais, em que n representa o número quântico principal; l o número quântico azimutal (momento angular orbital), m_l o número quântico magnético de orbital e m_s o número magnético de spin.

Cada possível configuração eletrônica corresponde a um microestado. O número de microestados (N_{estados}) que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli para uma dada configuração, desde que os elétrons envolvidos sejam equivalentes (estejam em um mesmo orbital), é calculado por:

$$N_{\text{estados}} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!} \quad (1.14)$$

em que N representa o número de elétrons. Por exemplo, para o íon Eu^{3+} ($4f^6$, $l = 3$ e $N = 6$) há 3003 maneiras diferentes dos elétrons serem arranjados nos orbitais $4f^6$.

Usar uma configuração eletrônica do tipo f^N para ilustrar a obtenção de termos espectroscópicos é bastante complicado, dado a grande quantidade de microestados associados. Por essa razão, tomaremos como exemplo a configuração eletrônica do estado fundamental para o átomo de carbono:



Para descrever a configuração do último elétron distribuído no último subnível (2p), podemos utilizar os quatro números quânticos. Sabendo que 2p é um subnível do segundo nível energético, logo, $n = 2$. O “p” (P minúsculo) indica o tipo de orbital em termos do número quântico l (L minúsculo) da seguinte maneira: orbital s ($l = 0$), orbital p ($l = 1$), orbital d ($l = 2$) e orbital f ($l = 3$).

Associado a um número quântico l , há $2l + 1$ componentes m_l , em que $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Assim para um orbital p ($l = 1$) temos que $m_l = -1, 0, +1$. O último número quântico é o m_s que possui valor igual a $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ dado que os elétrons são férmions, logo são partículas caracterizadas por apresentarem spin semi-inteiro, e seu sinal deriva da projeção do spin eletrônico em um eixo de referência.

A seguir será ilustrado o procedimento de obtenção dos termos espectroscópicos que caracterizam os possíveis microestados derivados da configuração $2p^2$. Para obter a configuração eletrônica do último elétron adicionado seguindo a regra de Hund, podemos utilizar a distribuição de elétrons numa representação em blocos, onde temos para $2p^2$ no estado fundamental o seguinte:

+1	0	-1
	1	1

Desta forma os números quânticos associados ao nosso objetivo são: $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$ e $m_s = +1/2$. Entendendo como obter os números quânticos, podemos passar para os termos espectroscópicos, os quais serão de extrema importância nesse trabalho. Vale destacar que a configuração p^2 apresenta apenas 15 microestados permitidos. Como temos dois elétrons equivalentes no orbital 2p, indicaremos pelo índice 1 e 2 apenas para distinguir um do outro. Assim, temos associados aos dois elétrons, valores de momento angular orbital igual, sendo o $l_1 = 1$ e o $l_2 = 1$. Os possíveis valores de L associados a uma soma entre dois momentos angulares são dados pela seguinte relação matemática:

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq |l_1 + l_2| \Rightarrow |1 - 1| \leq L \leq |1 + 1| \Rightarrow 0 \leq L \leq 2$$

Desta forma para uma configuração p^2 , o termo L pode assumir apenas os seguintes valores: 0, 1 e 2. Para cada valor de L é associado uma letra maiúscula, seguindo a convenção usada para os orbitais atômicos, dessa forma: S ($L = 0$), P ($L = 1$) e D ($L = 2$).

De modo semelhante podemos encontrar os possíveis valores de S a partir dos valores de $s_1 = 1/2$ e $s_2 = 1/2$, da seguinte maneira:

$$|s_1 - s_2| \leq S \leq |s_1 + s_2| \Rightarrow |1/2 - 1/2| \leq S \leq |1/2 + 1/2| \Rightarrow 0 \leq S \leq 1$$

Sendo assim, S pode assumir o valor de 0 ou 1, resultando nas multiplicidades de spin singleto (para $S = 0$ temos $2S + 1 = 1$) e tripleto (para $S = 1$ temos $2S + 1 = 3$). A multiplicidade está associada ao fato de que para dados valores de S , há $2S + 1$ componentes M_S .

Caso combinemos os possíveis valores de L com os possíveis valores de S , obtemos os seguintes termos para a configuração $2p^2$: 1D , 1P , 1S , 3D , 3P e 3S . No entanto, os termos 1P , 3D e 3S são proibidos (iremos explicar aqui o porquê disso), sobrando apenas os microestados associados aos termos 3P , 1D e 1S .

Para encontrarmos o número total de microestados permitidos associados à configuração $2p^2$, podemos utilizar a equação 1.11:

$$N_{\text{estados}} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!} = \frac{(4 \times 1 + 2)!}{2!(4 \times 1 + 2 - 2)!} = 15$$

A partir deste momento, entenderemos melhor porquê os termos 1P , 3D , e 3S são proibidos na configuração $2p^2$, para isso utilizaremos um mecanismo de atribuição de termos seguindo a regra de Hund para energia. Iniciaremos a análise pelo termo associado ao menor valor de energia, sendo aquele que possui o maior valor de S e maior valor de L . Seguindo esta regra para o nosso problema, temos os termos espectroscópicos em ordem crescente de energia, seguindo a regra de Hund:

$$^3D < ^3P < ^3S < ^1D < ^1P < ^1S$$

Assim iremos inicialmente analisar o termo 3D , iniciando pela degenerescência. A degenerescência de um dado termo, isto é, o número de microestados associados é igual a $(2S + 1)(2L + 1)$, dado que um dado S apresenta $2S + 1$ componentes M_S e o mesmo vale para L . Deste modo, o termo 3D possui 15 microestados associados. No entanto estes são proibidos. Sabendo que para o termo 3D os valores de L e S são $L = 2$ e $S = 1$, em consequência uma configuração possível seria $M_S = 1$ (M_S pode ser +1, 0 e -1) e $M_L = 2$ (M_L pode ser +2, +1, 0, -1 e -2). O valor de M_L faz referência à orientação do estado eletrônico que é descrita por L . O valor de M_S se refere ao sentido dos spins descritos por S . Do exemplo escolhemos os M_S e M_L máximos para 3D , e suas representações seriam:

$$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{11} & \boxed{} & \boxed{} \end{array} \quad (1^+, 1^+)$$

Como o arranjo eletrônico $(1^+, 1^+)$, usando a notação $(m_{l_1}^{m_{s_1}}, m_{l_2}^{m_{s_2}})$, viola o princípio de exclusão de Pauli. Consequentemente, o termo espectroscópico 3D é proibido, pois um termo espectroscópico é uma combinação linear de seus microestados. Se um destes microestados for proibido, o termo espectroscópico passa a ser proibido.

Agora podemos seguir adiante e analisar a configuração 3P , tal que possui 9 microestados dados por $(2S + 1)(2L + 1)$. Os valores de L e S são $L = 1$ e $S = 1$, portanto M_S pode ser -1, 0 e +1, e M_L pode ser +1, 0 e -1. Tabelaando as configurações e atribuindo à distribuição eletrônica temos:

Tabela 1.4. Distribuição dos 9 microestados atribuídos ao termo 3P .

M_L	M_S		
	+1	0	-1
+1	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{1} & \boxed{1} & \boxed{} \end{array} (\overset{+}{1}, \overset{+}{0})$	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{\downarrow} & \boxed{1} & \boxed{} \end{array} (\bar{1}, \overset{+}{0})$	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} & \boxed{} \end{array} (\bar{1}, \bar{0})$
0	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{1} & \boxed{} & \boxed{1} \end{array} (\overset{+}{1}, -\overset{+}{1})$	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{\downarrow} & \boxed{} & \boxed{1} \end{array} (\bar{1}, -\overset{+}{1})$	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{\downarrow} & \boxed{} & \boxed{\downarrow} \end{array} (\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{1} & \boxed{1} \end{array} (\overset{+}{0}, -\overset{+}{1})$	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{\downarrow} & \boxed{1} \end{array} (\bar{0}, -\overset{+}{1})$	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{\downarrow} & \boxed{\downarrow} \end{array} (\bar{0}, -\bar{1})$

Da Tabela 1.4 percebemos que todos os microestados são permitidos, portanto o termo espectroscópico 3P é permitido

Seguindo a ordem passamos a analisar o termo 3S , que possui o valor de $L = 0$ e $S = 1$, portanto temos $M_L = 0$ e M_S pode ser +1, 0 e -1. Assim podemos avaliar, por exemplo, o microestado para 3S quando $M_L = 0$ e $M_S = +1$:

$$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{1} & \boxed{1} \end{array} (\overset{+}{0}, \overset{+}{0})$$

Desta forma obtemos um microestado proibido pelo princípio de exclusão de Pauli, logo o termo 3S é proibido.

Partimos agora para a análise dos termos com multiplicidade de spin igual a 1, o primeiro termo é o 1D que possui 5 microestados com M_L podendo ser $M_L = +2, +1, 0, -1, -2$ e $M_S = 0$, então vamos analisar os microestados.

Tabela 1.5. Distribuição dos 5 microestados atribuídos ao termo 1D .

M_L	M_S
	0
+2	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{1\downarrow} & \boxed{} & \boxed{} \end{array} \quad (1^+, 1^-)$
+1	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{1\downarrow} & \boxed{\downarrow} & \boxed{} \end{array} \quad (1^+, 0^-)$
0	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{1} & \boxed{} & \boxed{\downarrow} \end{array} \quad (1^+, -1^-)$
-1	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{1\downarrow} & \boxed{\downarrow} \end{array} \quad (0^+, -1^-)$
-2	$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{} & \boxed{1\downarrow} \end{array} \quad (-1^+, -1^-)$

Como os microestados do termo espectroscópico 1P já apareceram, o mesmo passa a ser proibido, assim, por último passamos ao termo 1S , o qual possui o valor de $L = 0$ e $S = 0$, portanto temos $M_L = 0$ e $M_S = 0$ podendo ter apenas uma configuração restante possível que é:

$$\begin{array}{ccc} +1 & 0 & -1 \\ \boxed{} & \boxed{1\downarrow} & \boxed{} \end{array} \quad (0^+, 0^-)$$

Todos os possíveis arranjos eletrônicos permitidos para uma configuração p^2 estão apresentados na Tabela 1.6. Através de tabela, podemos notar claramente que a especificação dos termos 3P , 1D e 1S nos permite caracterizar todos os 15 microestados permitidos. Assim concluímos que os termos permitidos para a configuração $2p^2$ são 3P , 1D e 1S , e suas correspondentes degenerescência são 9, 5 e 1.

Tabela 1.6. Distribuição dos 15 microestados permitidos para a configuração np^2 seguidos de seus correspondentes termos espectroscópicos.

M_L	M_S		
	1	0	-1
2		$(1_1^+, 1_1^-)$ D	
1	$(1_3^+, 0_3^+)$ P	$(1_1^+, 0_3^-)$ D $(1_3^-, 0_3^+)$ P	$(1_3^-, 0_3^-)$ P
0	$(1_3^+, -1_3^+)$ P	$(1_1^+, -1_3^-)$ D $(1_3^-, -1_3^+)$ P $(0_1^-, 0_1^+)$ S	$(1_3^-, -1_3^-)$ P
-1	$(-1_3^+, 0_3^+)$ P	$(-1_1^+, 0_3^-)$ D $(-1_3^-, 0_3^+)$ P	$(-1_3^-, 0_3^-)$ P
-2		$(-1_1^+, -1_1^-)$ D	

Os microestados associados a um determinado termo espectroscópico são degenerados. No entanto, quando o momento angular orbital total (L) é combinado ao momento angular do spin total (S) provoca quebra da degenerescência. Essa interação de momentos é conhecida como acoplamento Spin-Orbita ou Russel-Saunders, sendo indicada pela letra J . Os possíveis valores assumidos por J são dados por:

$$|S-L| \leq J \leq |S+L|$$

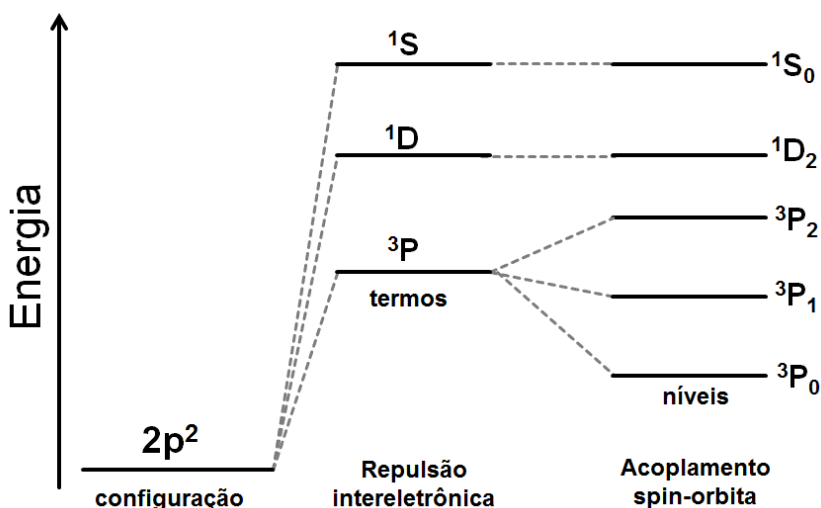
Assim, por exemplo, para o termo 3P , temos:

$$|S-L| \leq J \leq |S+L| \Rightarrow 0 \leq J \leq 2$$

então J pode assumir valores de 0 a 2. Consequentemente, os termos serão desdobrados em 3P_0 , 3P_1 e 3P_2 devido ao acoplamento spin-órbita (Figura 1.14). O momento angular J apresenta $2J + 1$ componentes M_J . A quebra da

degenerescência dos M_J termos depende da simetria do ambiente químico sob o qual os estados eletrônicos estão submetidos. Tal quebra irá gerar os níveis *Stark* e os termos espectroscópicos passam a ser caracterizados pela seguinte notação: $^{(2S+1)}L_{J,M_J}$. O termo 3P_0 resulta em apenas um nível de energia (microestado), o termo 3P_1 pode ser desdobrado em até 3 níveis de energia ($M_J = -1, 0$ e $+1$) e o 3P_2 em até 5 ($M_J = -2, -1, 0, +1$ e $+2$).

Figura 1.14. Termos espectroscópicos e níveis de energia relacionados à configuração p^2 . Retirada do trabalho de Subramanian *et al*⁷⁶.



1.5.2 – Os lantanídeos

Os lantanídeos estão localizados no bloco f da tabela periódica e fazem parte das Terras Raras (TR) junto com o escândio (Sc) e o ítrio (Y). O termo terras raras vem do fato de que seus elementos eram extraídos de minérios, que na época não eram tão abundantes. A configuração eletrônica dos lantanídeos é $[Xe] 4f^N 5d^0 6s^2$, com exceção do gadolínio e do lutécio que possuem configuração $[Xe]$

$4f^N 5d^1 6s^2$, em que N assume valores que vão de 0 (lantânio) a 14 (lutécio). O número atômico deste grupo vai do 57 (La) até o 71 (Lu). A Tabela 1.7 apresenta a configuração eletrônica dos 15 lantanídeos bem como a configuração eletrônica do estado fundamental.

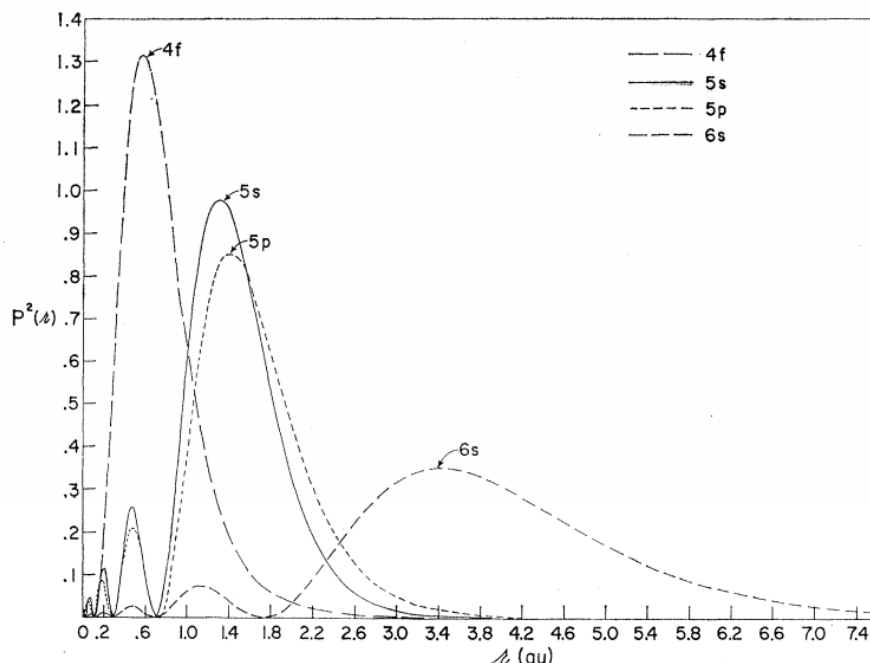
Tabela 1.7. Símbolo, número atômico, configuração eletrônica e estado eletrônico fundamental dos íons lantanídeos trivalentes⁷⁷.

Elemento	Símbolo	Número Atômico (Z)	Configuração eletrônica (Ln^{3+})	Estado Fundamental
Lantânio	La	57	[Xe]	1S_0
Cério	Ce	58	[Xe]4f ¹	$^2F_{5/2}$
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f ²	3H_4
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f ³	$^4I_{9/2}$
Promécio	Pm	61	[Xe]4f ⁴	5I_4
Samário	Sm	62	[Xe]4f ⁵	$^6H_{5/2}$
Európio	Eu	63	[Xe]4f ⁶	7F_0
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f ⁷	$^8S_{7/2}$
Térbio	Tb	65	[Xe]4f ⁸	7F_6
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f ⁹	$^6H_{15/2}$
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	5I_8
Érbio	Er	68	[Xe]4f ¹¹	$^4I_{15/2}$
Túlio	Tm	69	[Xe]4f ¹²	3H_6
Ítérbio	Yb	70	[Xe]4f ¹³	$^2F_{7/2}$
Lutécio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	1S_0

O raio atômico dos lantanídeos não varia muito, devido ao preenchimento ocorrer nos orbitais 4f que são mais internos (Figura 1.15) e responsáveis por blindar eficientemente os elétrons mais externos 6s do efeito da carga nuclear.

Geralmente, os seus íons são estabilizados a número de oxidação +3, representados como Ln^{3+} e seus raios iônicos são bastante semelhantes.

Figura 1.15. Gráfico da densidade de eletrônica em função da distância do núcleo aos orbitais 4f, 5s, 5p e 6s⁷⁸.



A sobreposição entre os orbitais dos átomos ligantes com os orbitais 4f dos lantanídeos é baixa. Dessa forma, a ligação lantanídeo-átomo ligante apresenta um grande caráter eletrostático. Como resultado, os ligantes se coordenam ao íon de forma não direcional, buscando reduzir o efeito estérico entre eles. Isso também resulta no elevado número de coordenação que os compostos que contém íons lantanídeos apresentam.

O európio é um elemento químico de número atômico 63, massa atômica 152, e um dos mais reativos entre as terras raras. Como visto na Tabela 1.7, sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$. Logo, quando apresenta número de oxidação 3+, a sua configuração eletrônica é descrita como $[\text{Xe}] 4f^6$. A forma

iônica Eu^{2+} também pode ser encontrada, entretanto a forma Eu^{3+} é mais estável e comumente estudada.

1.5.3 – Transferência de energia em complexos e MOFs contendo Eu^{3+}

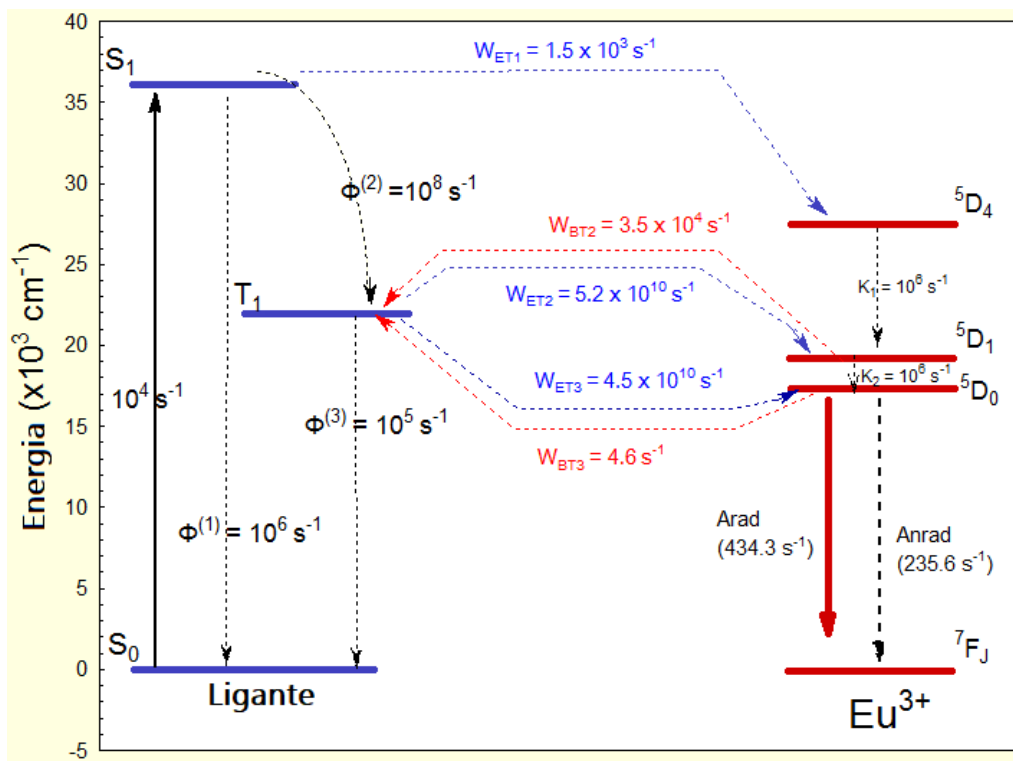
Devido à excitação direta do íon lantanídeo ser pouco eficiente, dado o seu baixo coeficiente de absortividade molar (menor que $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), uma estratégia comum para promover excitação do íon consiste em coordená-lo a ligantes apropriados. Estes ligantes atuarão como sensibilizadores da luminescência. Assim, com o íon complexado, o processo de emissão de luz (em um complexo ou em uma MOF) é marcado por etapas descritas pelo efeito antena.

O efeito antena tem início a partir da excitação do ligante, por uma fonte de radiação ultravioleta, do estado singleto fundamental S_0 para um estado singleto excitado S_1 . Na fotoluminescência este estado é gerado pela absorção de um fóton de luz por um elétron do ligante, o qual realiza um salto quântico ($S_0 \rightarrow S_1$). No próximo passo ocorre decaimento do estado S_1 para o estado S_0 , como os estados envolvidos apresentam mesma multiplicidade de spin, tem-se uma transição permitida por spin. Em adição, pode ocorrer decaimento do estado S_1 para um estado tripleto excitado (T_1), configurando uma transição proibida por spin. O decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ dá origem a fluorescência, enquanto que o decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ dá origem a fosforescência. Desde que haja uma condição de ressonância de energia entre os estados excitados dos ligantes com os do íon lantanídeo, o lantanídeo é então sensibilizado, podendo emitir tanto radiativamente quanto não radiativamente. A ressonância entre o estado tripleto e o nível emissor do lantanídeo tem maior influência na emissão final. Vale a pena destacar que o mecanismo de transferência de energia que provoca a excitação do íon lantanídeo é do tipo não radiativo.

Como resultado final, tem-se o decaimento do íon Eu^{3+} com emissão de energia de frequência característica na região do espectro visível, através de decaimento, sobretudo, do nível excitado $^5\text{D}_0$ para o $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Além disso, decaimentos não radiativos também ocorrem. Todo este processo discutido pode ser resumido a partir do diagrama de *Jablonski*, apresentado na Figura 1.16.

Figura 1.16. Esquema de transferência de energia para um complexo contendo íon Eu^{3+} .

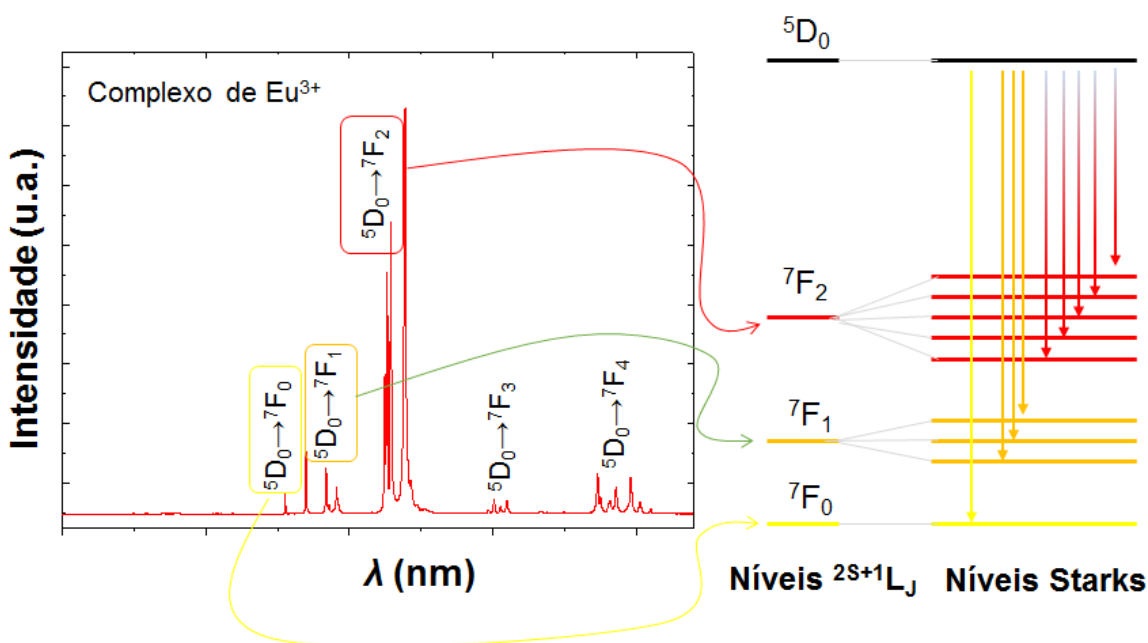


A Figura 1.16 ilustra as etapas que envolvem as taxas de transferência de energia para um complexo (ou MOF) contendo íon Eu^{3+} . É possível constatar que existem vários canais de transferência de energia (W_{ET}), bem como de retrotransferência de energia (W_{BT}). As taxas de transferência de energia dependem fortemente da natureza do ligante e da simetria local do íon lantanídeo. Também é possível notar que o decaimento do nível excitado 5D_0 para o 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) pode ocorrer de forma radiativa (emissão de luz) ou não radiativa (calor). Parte da perda de energia não radiativamente ocorre via ressonância

envolvendo modos vibracionais, de modo que são muito mais acentuadas quando existem moléculas de água presentes no poliedro de coordenação.

Na Figura 1.17 tem-se um espectro de emissão característico de um complexo de Eu^{3+} . Muito embora se trate de um espectro de emissão de um composto de coordenação o perfil assinalado por cada banda evidencia o caráter atômico das transições eletrônicas. Isso se deve ao fato dos estados envolvidos nas transições eletrônicas sofrerem fracamente a influência do ambiente químico. As bandas estreitas são responsáveis pela pureza de cor característica assinalada pela emissão de íons Ln^{3+} .

Figura 1.17. Espectro de emissão para um dado complexo com íon Eu^{3+} com destaque para alguns níveis *Stark*⁸⁰.



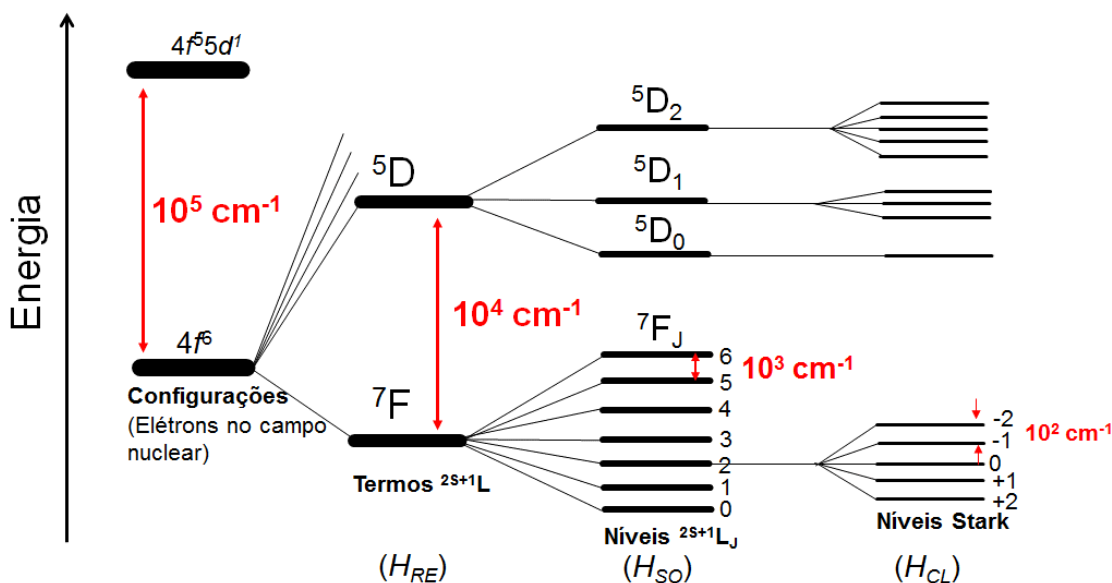
Como foi visto no tópico 1.8.1, o termo espectroscópico 7F_J (com $2S+1L$, para $S = 3$ e $L = 3$) corresponde ao estado eletrônico fundamental do íon Eu^{3+} , em acordo com as regras de Hund⁷⁶. Devido ao efeito do campo ligante os estados de energia 7F_J são desdobrados, resultando em até $2J + 1$ nos níveis *Stark*. Através da Figura 1.16 podemos observar que o decaimento do nível $5D_0$ para o 7F_0 resulta

em emissão amarela (com apenas 1 banda), de 5D_0 para 7F_1 uma emissão laranja (com três bandas), e de 5D_0 para 7F_2 uma emissão no vermelho (como cinco bandas). A quantidade de níveis *Stark* presentes depende da simetria do campo cristalino. É importante destacar que nos espectros de emissão do íon Eu^{3+} , em geral (depende da simetria do poliedro de coordenação), o pico mais intenso é resultante do decaimento 5D_0 para 7F_2 , o qual fornece um vermelho intenso que é ideal para aplicação como, por exemplo, em *displays* de OLEDs, uma vez que o vermelho faz parte do padrão RGB.

Para entender como ocorrem as sucessivas quebras na degenerescência e o surgimento de todos os níveis eletrônicos apresentados por um íon európio, inicialmente devemos considerar um íon Eu^{3+} livre (configuração $4f^6$). Caso as repulsões eletrônicas sejam negligenciadas, os estados de energia derivados para a configuração eletrônica $4f^6$ possuem todos a mesma energia, são, portanto, degenerados. Em seguida, como efeito da alta repulsão eletrônica sentido pelos elétrons $4f$, temos a quebra da degenerescência com separação da ordem de 10.000 cm^{-1} nos níveis de energia e a consequente geração dos termos espectroscópicos descritos por ^{2S+1}L , como ilustrado na Figura 1.18. Com isso queremos dizer que os termos gerados devido ao efeito da repulsão eletrônica apresentam, em média, uma separação de energia da ordem de 10.000 cm^{-1} .

Devido ao acoplamento spin-órbita, surgem os termos J com separação de energia da ordem de 1.000 cm^{-1} e temos estados rotulados por $^{2S+1}L_J$. Por último, consideramos que o íon livre sente a aproximação de um campo ligante. Como efeito, ocorre quebra da degenerescência dos termos M_J , com separação de energia da ordem de 100 cm^{-1} que estão associados aos níveis *Stark*. Na Figura 1.18 podemos observar de forma exemplificada a magnitude das interações responsáveis pela remoção da degenerescência dos estados eletrônicos pertencentes a uma configuração eletrônica do tipo f ⁸¹.

Figura 1.18. Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos 4f devido à repulsão eletrônica, acoplamento spin-orbita e campo ligante. Adaptado do trabalho de Dutra *et al.*⁸¹.



Neste âmbito, a Teoria do Campo Cristalino (TCC) teve suas bases lançadas por Bethe através do modelo de cargas pontuais⁸², possibilitando um tratamento teórico a respeito dos efeitos dos ligantes sobre a estrutura eletrônica do íon. A TCC retrata a interação entre o íon central e os átomos diretamente coordenados como sendo puramente de natureza eletrostática. Assim, os átomos que estão coordenados podem ser considerados como cargas pontuais negativas, que provocarão distorções sobre os orbitais do íon central. A maneira e a magnitude de como a estrutura eletrônica do íon será influenciada, depende da simetria do poliedro de coordenação e da natureza dos ligantes coordenados, respectivamente.

Devido ao fato da sobreposição entre os orbitais 4f dos íons lantanídeos e os orbitais dos ligantes serem muito pequena, a TCC consiste em uma alternativa plausível. Por essa razão, usualmente a Teoria do Campo Cristalino e Teoria do Campo Ligante (TCL) têm sido adotadas para a descrição das propriedades espectroscópicas de tais sistemas. Devido ao baixo grau de covalência envolvido

na ligação Ln^{3+} - átomo ligante, a descrição em termos de TCL se aproxima daquela eventualmente feita com a TCC. A TCL é considerada por muitos como intermediária entre a TCC e a Teoria do Orbital Molecular. Para estudos que envolvem complexos de metais de transição, a TCL é mais indicada devido ao fato dos orbitais **d** participarem mais efetivamente da ligação com os ligantes, proporcionando um maior caráter covalente à ligação.

1.5.4 – Os Parâmetros de intensidade

Grandes avanços na descrição da interação que envolve os átomos do poliedro de coordenação com o íon lantanídeo foram dados por Judd e Ofelt em trabalhos independentes⁸³. Logo, devido à grande concordância entre os conceitos teóricos propostos por ambos, a teoria ficou conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Ambos descreveram um modelo similar para a parametrização empírica das intensidades do espectro ótico dos lantanídeos por meio dos parâmetros de intensidade, Ω_λ . Os trabalhos teóricos de Judd e Ofelt permitiram descrever espectros eletrônicos de íons lantanídeos em diversas matrizes.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) possuem forte dependência com o ambiente químico que envolve o íon lantanídeo. Para o íon Eu^{3+} os parâmetros Ω_λ estão diretamente associados com a intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$ e 6). Os parâmetros de intensidade são calculados pela equação 1.15.

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{\substack{t=\lambda-1 \\ t(\text{impar})}}^{\lambda+1} \sum_{p=-t}^t \frac{|B_{\lambda,t,p}|^2}{(2t+1)} \quad (1.15)$$

sendo que o termo $B_{\lambda,t,p}$ é descrito pela expressão:

$$B_{\lambda,t,p} = B_{\lambda,t,p}^{ed} + B_{\lambda,t,p}^{dc} \quad (1.16)$$

Na expressão acima o termo $B_{\lambda,t,p}^{ed}$ corresponde à contribuição por meio do mecanismo de dipolo elétrico forçado. Por meio deste mecanismo, Judd e Ofelt explicaram as intensidades espectrais presentes em espectros óticos de íons lantanídeos. Esse termo pode ser descrito como:

$$B_{\lambda,t,p}^{ed} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t \quad (1.17)$$

Nesta equação, temos que ΔE representa a diferença de energia entre o baricentro da configuração $4f^{N-1}5d$ e o estado fundamental da configuração $4f^N$ do íon európio, sendo introduzida por Malta⁸⁴. As quantidades $\theta(t, \lambda)$ consistem em fatores numéricos. O γ_p^t é o parâmetro de campo ligante, o qual possui dependência com a geometria do poliedro de coordenação através dos harmônicos esféricos, $Y_p^{t*}(\theta_i, \varphi_i)$. γ_p^t é dado pela expressão (1.18):

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_i \rho_i (2\beta_i)^{t+1} \frac{g_i}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \varphi_i) \quad (1.18)$$

Nesta expressão, o índice i indica cada átomo diretamente ligado ao íon lantanídeo. Podemos destacar dois parâmetros de grande importância, o ρ_i que retrata o grau de sobreposição entre as funções de onda dos ligantes e dos orbitais $4f$, e o segundo é o g_i que é o fator de carga, que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$g_i = R_i \sqrt{\frac{k_i}{2\Delta\epsilon_i}} \quad (1.19)$$

em que R_i é a distância entre o íon e o átomo ligante i , o k_i é a constante que descreve a força da ligação e o $\Delta\epsilon_i$ é a primeira energia de excitação associada com cada ligação química.

Já o termo $B_{\lambda,t,p}^{dc}$ da equação 1.16 corresponde à contribuição por meio do mecanismo de acoplamento dinâmico, e podemos calculá-lo usando a seguinte expressão:

$$B_{\lambda,t,p}^{dc} = - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t,\lambda+1} \quad (1.20)$$

em que o $\langle r^\lambda \rangle$ representa as integrais radiais, para o íon európio $\lambda = 2$ e $\lambda = 4$ valem $2,56754 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ e $1,58188 \times 10^{-33} \text{ cm}^4$, respectivamente. $(1 - \sigma_\lambda)$ são os fatores que descrevem a blindagem decorrente dos elétrons 5s e 5p. Para o íon Eu^{3+} , σ_2 , σ_4 e σ_6 valem 0,600, 0,139 e 0,100, respectivamente⁸⁵. $\langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle$ é o elemento de matriz reduzido do operador tensorial de Racah e assumem valores iguais a -1,366, 1,128 e -1,270 para $\lambda = 2, 4$ e 6 , respectivamente⁸⁶. O $\delta_{t,\lambda+1}$ é o delta de Kronecker.

O parâmetro Γ_p^t também possui forte dependência geométrica e pode ser calculado por:

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{\alpha_i}{R_i^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_i, \varphi_i) \quad (1.21)$$

As variáveis θ_i e φ_i são coordenadas esféricas que representam a posição dos átomos ligantes com relação ao centro metálico, o qual está no centro do sistema de coordenadas. O parâmetro α_i é a polarizabilidade associada ao átomo ligante i , sendo que uma fração desta polarizabilidade é dada pela seguinte expressão:

$$\alpha_{OP,i} = \frac{e^2 R_i^2 \rho_i^2}{2\Delta\epsilon_i} \quad (1.22)$$

em que e é a carga do elétron, o ρ_i é a integral de recobrimento do íon lantanídeo e o átomo ligante i . Os valores de g_i (fatores de carga) e α_i (polarizabilidade) estão associados à ligação Eu-L.

1.5.5 – Taxas de transferência e retrotransferência de energia entre o íon lantanídeo e o ligante.

Como foi visto no diagrama de Jablonski apresentado no tópico 1.5.3, existem vários canais de transferência de energia que envolvem o ligante e o íon lantanídeo. Para calcular a taxas de transferência de energia podemos utilizar o modelo proposto por Malta⁸⁴. Neste modelo, a taxa de transferência de energia (W_{ET}) é obtida a partir da soma de duas parcelas:

$$W_{ET} = W_{ET}^{mp} + W_{ET}^{ex} \quad (1.23)$$

W_{ET}^{mp} é a taxa de transferência referente ao mecanismo multipolar, sendo dada pela expressão:

$$W_{ET}^{mp} = \frac{2\pi}{h} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \times \sum_{\lambda} \left(\frac{2(1-\sigma_1)^2 \Omega_{\lambda}^{ed}}{R_L^6} + \gamma_{\lambda} \right) \left\langle \psi^* J^* \left\| U^{(\lambda)} \right\| \psi J \right\rangle \quad (1.24)$$

em que G é a multiplicidade do estado inicial do ligante, J é o momento angular total associado ao estado do íon Ln^{3+} (európio III no nosso caso) envolvido na excitação. O R_L corresponde à distância entre o centro doador de carga e o íon Eu^{3+} , sendo calculado por:

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{L,i}}{\sum_i c_i^2} \quad (1.25)$$

em que c_i corresponde ao coeficiente de contribuição do orbital atômico do átomo ligante i para a formação do estado singlete ou tripleto envolvido na transferência de energia. Já o $R_{L,i}$ é correspondente à distância entre o átomo ligante i e o íon Eu^{3+} . Ainda sobre a equação 1.24, temos que γ_λ é dado por⁸⁷:

$$\gamma_\lambda = (\lambda + 1) \frac{\langle r^\lambda \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle^2 (1 - \sigma_\lambda)^2 \quad (1.26)$$

$\langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle$ é o elemento de matriz reduzida do operador ($C^{(\lambda)}$) do tensor de Racah e σ_λ são os fatores de blindagem relacionados com o íon Eu^{3+} ⁸⁸.

O termo W_{ET}^{ex} , presente na equação 1.23 corresponde a taxa de transferência de energia por meio do mecanismo de troca (*exchange mechanism*)⁸⁷, que é dado por:

$$W_{ET}^{ex} = \frac{8\pi}{3h} \frac{e^2 (1 - \sigma_0)^2}{(2J+1) R_L^4} F \langle \psi^* J^* \| S \| \psi J \rangle^2 \times \sum_m \left| \left\langle \phi \left| \sum_k \mu_z(k) S_m(k) \right| \phi^* \right\rangle \right|^2 \quad (1.27)$$

Com S sendo o operador de spin total do íon Eu^{3+} , μ_z é a componente z do operador de dipolo elétrico do ligante, S_m é uma componente esférica do operador de spin, e por fim o F representa a condição de ressonância de energia e contém uma soma sobre os fatores de Franck-Condon⁸⁶⁻⁸⁷ dada por:

$$F = \frac{1}{h\gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{h\gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (1.28)$$

em que γ_L é a largura de banda à meia altura do ligante, Δ é a diferença de energia entre o estado doador do ligante e o estado aceitador do Eu^{3+} envolvidos no processo transferência.

1.5.6 – Taxas de emissão radiativa e não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão.

Já vimos anteriormente que o decaimento no nível 5D_0 pode acontecer tanto por emissão radiativa quanto não radiativa. Veremos agora como podemos calcular cada uma dessas emissões. A taxa de emissão radiativa pode ser obtida a partir da equação 1.29:

$$A_{rad} (^5D_0 \rightarrow ^7F_J) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n^3 S_{md} \right] \quad (1.29)$$

em que ν é a diferença de energia entre o 5D_0 e o 7F_J , h é a constante de Planck, $2J + 1$ é a degenerescência de J (formação dos níveis Stark), n é o índice de refração (geralmente usa-se $n = 1,5$). S_{ed} e S_{md} referem-se às contribuições devido aos mecanismos de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético, respectivamente.

A emissão não radiativa leva em conta todos os decaimentos que ocorrem exceto na forma de fótons. Assim, não há uma expressão que forneça seus valores tal como apresentamos para a A_{rad} . A estratégia comumente utilizada para estimar os valores de A_{nrad} consiste em associar a emissão radiativa com a emissão não radiativa, por meio da equação 1.30:

$$\tau^{-1} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (1.30)$$

em que τ representa o tempo de vida do estado emissor. Obtida ambas as taxas de emissão podemos calcular a eficiência quântica de emissão:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (1.31)$$

O rendimento quântico de emissão consiste na razão entre o número de fótons absorvidos pela parte ligante do sistema e o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo. Dessa forma, o rendimento quântico está diretamente ligado com o grau de absorção do ligante e transferência de energia para o íon lantanídeo. O rendimento quântico de emissão pode ser calculado pela seguinte equação:

$$q = \frac{A_{rad} \eta_{^5D_0}}{\phi \eta_{S_0}} \quad (1.32)$$

em que $\eta_{^5D_0}$ é a população do nível 5D_0 , η_{S_0} e ϕ são respectivamente a população e a taxa de absorção do nível singlete fundamental (S_0) do ligante.

As populações normalizadas dos níveis podem ser obtidas a partir de sistemas de equações de taxas apropriadas por meio da expressão abaixo:

$$\frac{dn_j}{dt} = - \left(\sum_{i \neq j} W_{ji} \right) n_j + \sum_{i \neq j} W_{ij} n_i \quad (1.33)$$

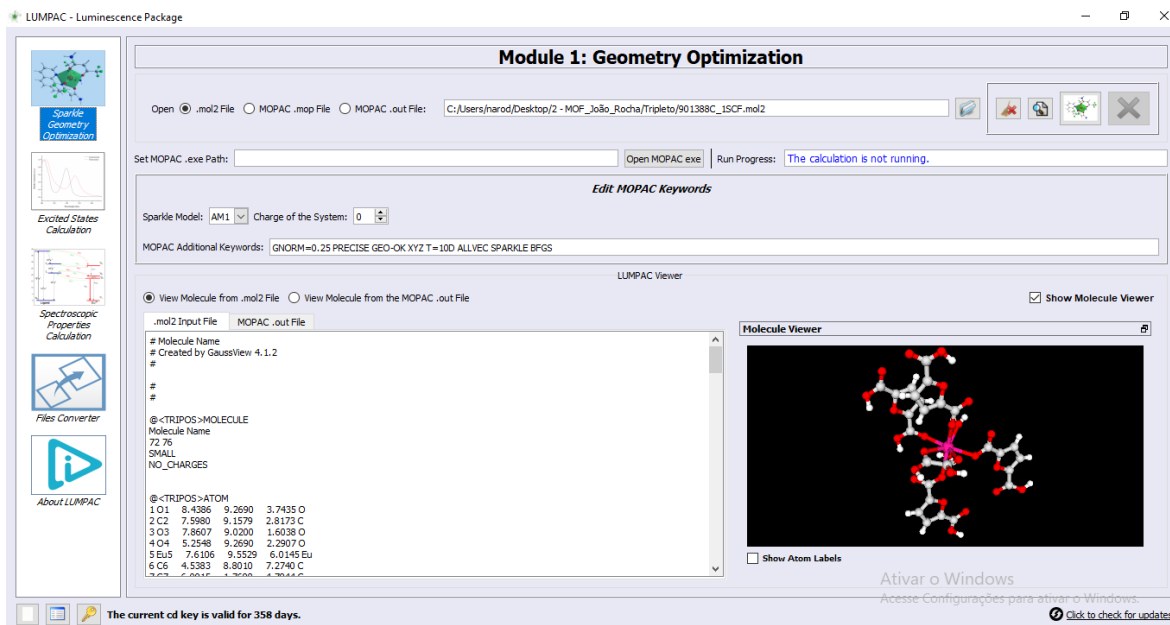
em que W_{ji} e W_{ij} representam as taxas de transferência para uma transição entre o estado j para i ou de i para o j , respectivamente.

1.5.7 – LUMPAC: Lanthanide Luminescence Software Package.

O LUMPAC é um pacote computacional focado na obtenção das propriedades luminescentes de estruturas contendo íons lantanídeos que vão de complexos até as MOFs. O objetivo do pacote computacional LUMPAC é permitir a aplicação de modelos teóricos da forma mais simples possível, de modo a auxiliar tanto teóricos como experimentais, a extrair informações adicionais em seus estudos. O LUMPAC é desenvolvido desde 2008 pelo Laboratório Pople da Universidade Federal de Sergipe, tendo a sua primeira versão publicada em 2014⁸¹.

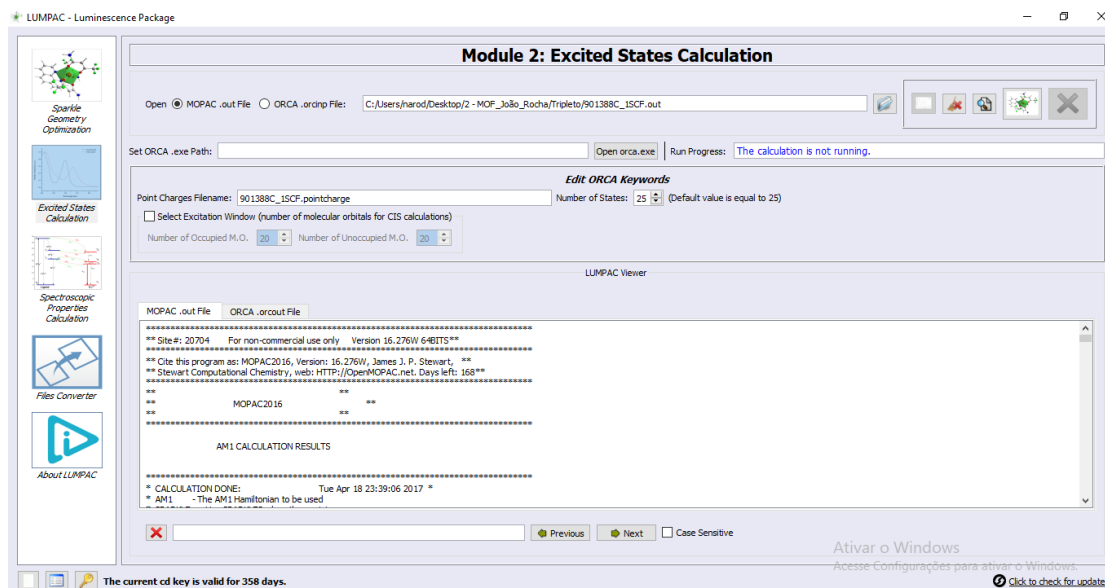
O LUMPAC está dividido em quatro módulos. O Módulo 1 é destinado ao cálculo de otimização de geometria com o programa MOPAC⁵⁶. Este módulo fornece uma *interface* gráfica que facilita a utilização do programa MOPAC (Figura 1.19). Através do Módulo 1 é possível visualizar a geometria do composto em questão.

Figura 1.19. Módulo 1 do LUMPAC, destinado ao cálculo de otimização de geometria.



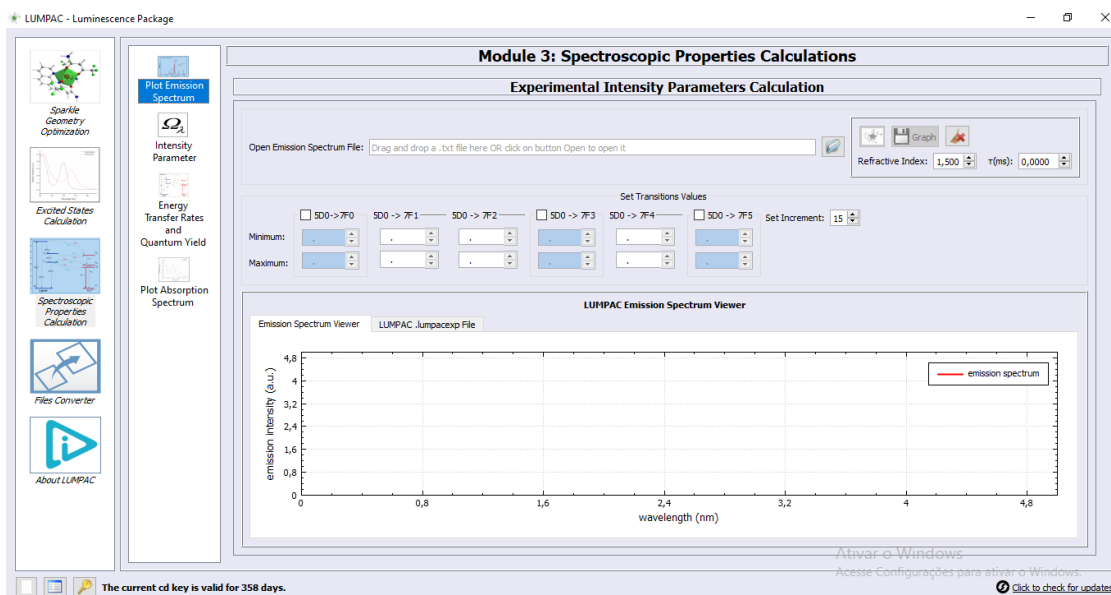
O Módulo 2 (Figura 1.20) atua como uma interface do programa ORCA⁸⁹ e destina-se ao cálculo da energia dos estados excitado singlete e tripleto da parte ligante do sistema calculado com o auxílio do Módulo 1. As energias singlete e tripleto são úteis para o cálculo das taxas de transferência de energia ligante-metal.

Figura 1.20. Módulo 2 do LUMPAC responsável pelo cálculo das energias dos estados excitados singlete e tripleto.



No Módulo 3 pode-se realizar o cálculo das propriedades espectroscópicas como os parâmetros de Judd-Ofelt, as taxas de emissão radiativa e não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão (Figura 1.21). Este módulo está dividido em 4 submódulos: um para a obtenção das propriedades espectroscópicas experimentais (taxas de emissão radiativa e parâmetros de Judd-Ofelt) a partir do espectro de emissão experimental, um destinado ao cálculo teórico dos parâmetros de intensidade, um ao cálculo das taxas de transferência e retrotransferência de energia, eficiência e rendimento quântico de emissão, e por último, o submódulo 3.4 que é destinado à obtenção do espectro de absorção teórico a partir das energias dos estados excitados obtidos no Módulo 2.

Figura 1.21. Módulo 3 do LUMPAC, evidenciando o submódulo 3.1, o qual é destinado ao cálculo dos parâmetros de intensidade experimentais a partir do espectro de emissão.



Por fim, o Módulo 4 é uma ferramenta de conversão de arquivos, que é muito útil durante a obtenção das propriedades no LUMPAC.

2

OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Esta tese teve como objetivo geral avaliar os métodos semiempíricos frente à descrição estrutural de MOFs, realizar a investigação de possíveis aplicações de MOFs nas áreas de saúde, segurança pública, energia e meio ambiente, tudo por meio de cálculos de química computacional.

2.2 – Objetivos Específicos

- Avaliação da descrição estrutural de 83 LOFs com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1 com ou sem a utilização da função MOZYME, visando determinar qual é o método mais robusto frente à descrição estrutural de diversas MOFs;
- Realizar o estudo da interação hóspede-hospedeiro envolvendo a MOF $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ como carreador do fármaco doxorrubicina, de modo a eleger ou não a utilização desse sistema;
- Obter as propriedades luminescentes da MOF $[\text{Eu}_2(\text{MELL})_n(\text{H}_2\text{O})_6]$ e estudar seu comportamento frente a mudanças de temperatura, visando aplicação em segurança pública;
- Investigar o potencial de aplicação da IRMOF-8 na adsorção do gás hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) quando os anéis aromáticos da MOF são dopados com átomos de alumínio, para viabilizar meios de maximizar o armazenamento destes gases para uso em veículos automotores;
- Avaliar o possível aumento no grau de captura dos gases dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) a partir da IRMOF-8 dopada com átomos de alumínio, como forma de propor ideias para novos sistemas que venham a ser utilizados na redução de contaminantes ambientais.

3

Avaliação da capacidade de predição dos métodos semiempíricos para redes metalorgânicas contendo metais de transição e íons lantanídeos como centros metálicos.

3.1 – Introdução

No cálculo da geometria de equilíbrio de MOFs, sólidos em duas ou três dimensões que geralmente possuem célula unitária com algumas centenas de átomos, é necessária a utilização de condições de contorno para tratar o sistema como periódico. Neste contexto o método mais indicado para este tipo de cálculo é o DFT⁴⁷. Entretanto, como já foi dito, célula unitária ou até fragmentos de MOFs (também conhecidos como *supercélulas*) podem conter muitas centenas de átomos. Com isso, os métodos semiempíricos são mais atrativos, apesar de ainda serem pouco utilizados no estudo de MOFs⁹⁰.

Com a metodologia semiempírica considerando condições periódicas de contorno proposta pelo Prof. Stewart⁶⁴ junto à possibilidade de paralelização de processadores, bem como a inclusão do algoritmo de escalonamento linear MOZYME no pacote computacional MOPAC⁹¹, os métodos semiempíricos tornaram-se capazes de tratar sistemas com milhares de átomos⁶² em tempo viável.

Para obtenção das propriedades luminescentes de uma MOF contendo íon lantanídeo (LOF) é importante uma boa descrição estrutural pelo método de cálculo utilizado. A dependência destas propriedades, a descrição estrutural do poliedro de coordenação, como exemplo, a distância de ligação entre o íon e o átomo dos ligantes da primeira esfera de coordenação, tem um peso significativo no cálculo dos parâmetros de intensidade. Dessa forma, realizar uma avaliação da capacidade de predição dos métodos semiempíricos para o cálculo de MOFs utilizando condições de contorno é importante. Neste contexto, o presente trabalho avaliará a capacidade de predição estrutural dos métodos semiempíricos já citados, bem como será avaliada a influência do MOZYME na descrição estrutural e no tempo computacional.

Neste tópico serão apresentados o desenvolvimento, os resultados e conclusões obtidas para a avaliação da capacidade de predição de diferentes métodos semiempíricos para MOFs. Para isso, foram avaliados os métodos semiempíricos mais utilizados pela comunidade científica que são o AM1, PM3, PM6, PM7 e o RM1. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos experimentalmente a partir da estrutura cristalográfica. Os resultados que serão expostos fazem referência ao estudo de avaliação dos métodos semiempíricos para MOFs contendo lantanídeos como centros metálicos.

Os resultados para MOFs contendo metais de transição fazem parte de um projeto maior, o qual também incluiu a avaliação da capacidade de predição de adsorção do CO₂ na Mg-MOF-74. O estudo de adsorção e as discussões estatísticas foram desenvolvidas pelo Prof. Dr. Carlos Raphael Araujo Daniel sob orientação do Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior no Programa de Pós-

graduação de Ciências e Engenharia de Materiais. Desta colaboração foram gerados dois artigos, um com foco em MOFs contendo lantanídeos (encontra-se submetido), e o outro para MOFs de metais de transição que foi publicado em 2015, no *The Journal of Physical Chemistry C*, intitulado: *Are Quantum Chemistry Semiempirical Methods Effective to Predict Solid State Structure and Adsorption in Metal Organic Frameworks?*⁹².

A metodologia e a avaliação dos resultados tanto para MOFs de metais de transição quanto para MOFs contendo íon lantanídeo com centro metálico são bem semelhantes, diferindo apenas na conclusão final. Por essa razão, decidimos expor neste tópico os resultados do estudo que possui o maior volume de dados gerados. Este trabalho se encontra em fase de submissão. Os resultados que foram obtidos para as MOFs contendo metais de transição já foram publicados e estão disponíveis no Apêndice 3.

3.2 – Metodologia

Todas as estruturas utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de pesquisa em artigos publicados nos últimos cinco anos, sendo critério de escolha os trabalhos que apresentavam dados cristalográficos de redes de coordenação contendo íons lantanídeos. Essas estruturas cristalográficas foram solicitadas junto ao *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) no endereço www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, a partir do número de deposição disposto nos artigos. Esta busca forneceu dados cristalográficos de 83 redes de coordenação (que estão listadas no Apêndice 2) contendo os seguintes centros metálicos: La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} . Vale ressaltar que a pesquisa pelas estruturas foi feita ao acaso, não favorecendo um ou outro elemento.

Todos os cálculos de geometria foram executados no MOPAC2012⁵⁸, e os arquivos de entrada contêm as coordenadas em XYZ e vetores de translação. Foi

utilizada a palavra-chave GNORM=1, que finaliza o cálculo quando o gradiente de normalização for menor ou igual a 1. Para o Sparkle/PM7 existe uma certa dificuldade quanto à convergência, assim foi usado GNORM=5 que é o recomendado para cálculos de estruturas grandes como as proteínas. A palavra-chave MERS=(a,b,c), em que a, b e c são números inteiros, deve ser usada para descrever variações realizadas nas dimensões da célula unitária⁹³.

A metodologia contida no MOPAC2012 trata a periodicidade por meio de vetores de translação (T_v), os quais englobam os parâmetros de rede a, b, c, α , β e γ . Estes podem ser relaxados durante o cálculo. Para a realização do cálculo com condições periódicas, é necessário escolher uma supercélula grande o suficiente para que um orbital de um átomo que esteja no centro não apresente sobreposição com o orbital de um átomo contido na extremidade ou além dela. Assim, o manual do programa recomenda o uso de valores de no mínimo 7 Å a 8 Å para os parâmetros de rede a, b e c. Em estruturas que apresentam união por empilhamento π ou ainda algumas estruturas que possuem fragmentos unidos por ligações fracas, é necessário o uso de uma supercélula com valores de a, b e c da ordem de 15 a 20 Å. Todos os cálculos reportados neste trabalho seguiram as condições descritas⁹³.

A supercélula submetida ao cálculo não pode possuir carga global diferente de zero. Isso fica mais evidente em cálculos em fase sólida utilizando a função MOZYME, pois ela somente pode ser utilizada em cálculos de fragmentos de carga igual a zero. Portanto, foi necessário que todas as estruturas fossem revisadas a fim de reparar eventuais falhas estruturais que geravam carga nas estruturas cristalográficas.

O método RM1 pode ser aplicado no cálculo de estruturas que possuam íons Ln^{3+} , a partir da utilização do modelo Sparkle ou mesmo sem uso do modelo. Uma vez que, recentemente, o método RM1 foi parametrizado para descrever interações entre orbitais do íon com os orbitais do ligante⁶⁸. Para os demais métodos semiempíricos avaliados se faz necessário a utilização da aproximação

Sparkle. Esta aproximação considera que os orbitais 4f dos íons lantanídeos não possuem participação efetiva na formação de ligação química⁹⁴.

As estruturas foram calculadas utilizando os métodos Sparkle/AM1⁹⁴, Sparkle/PM3⁹⁵ e Sparkle/PM6⁶³, Sparkle/PM7⁶⁶, Sparkle/RM1⁹⁶ e RM1⁶⁸, com e sem a utilização da função MOZYME. As estruturas foram avaliadas através do RMSD (*Root Mean Square Deviation*) descrito pela equação 3.1. Todos valores de RMSD foram obtidos com o programa VMD 1.9.1⁹⁷ a partir da sobreposição das estruturas calculadas frente à respectiva estrutura cristalográfica. Este cálculo visa obter a magnitude de erro dos parâmetros geométricos calculados.

$$RMSD_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \left(R_{j(x,y,z)}^{X-ray} - R_{j(x,y,z)}^{Calc.} \right)^2}{n}} \quad (3.1)$$

em que n é o número de átomos na célula unitária, $R_{j(x,y,z)}^{X-ray}$ e $R_{j(x,y,z)}^{Calc.}$ são as coordenadas cartesianas (x, y ou z) cristalográficas e calculadas referentes a i MOF avaliada.

Como forma de validar e avaliar a relação entre descrição estrutural e propriedades luminescentes, foram obtidas as propriedades luminescentes para dois sistemas distintos, de modo a ser feita uma relação direta entre valores dos fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α) da estrutura cristalografia com o ambiente químico das MOFs calculadas. E nesta análise serão incluídos os resultados obtidos com o Pseudocoordination Centre Method (PCC)⁹⁸, tal que aproxima as propriedades dos íons Ln^{3+} a átomos “equivalentes” como Al^{3+} e Ga^{3+} sendo uma alternativa ao uso do modelo Sparkle⁹⁴. O fato de se utilizar apenas dois sistemas está associado à dificuldade de obter dados experimentais de LOFs na literatura.

Valores de energia de excitação do ligante foram calculados utilizando o modelo INDO/S-CIS (*Intermediate Neglect of Differential Overlap/ Spectroscopic - Configuration Interaction Single*) implementado no programa ORCA 4.0.0⁸⁹. As demais propriedades luminescentes foram calculadas utilizando metodologias

implementadas no pacote computacional LUMPAC⁹⁹, como por exemplo, as equações para o cálculo dos parâmetros de intensidade publicadas em 1997 por Malta⁸⁴.

3.3 – Resultados e Discussão

Propriedades luminescentes de estruturas contendo íons lantanídeos possuem forte dependência com as variáveis geométricas do sistema como distâncias e ângulos de ligação do poliedro de coordenação. Deste modo, um método que descreva o poliedro de coordenação com elevada exatidão é um forte candidato a ser utilizado em estudos de luminescência. Visto isso, a avaliação dos métodos foi inicialmente realizada a partir da comparação do poliedro de coordenação calculado com o experimental para cada estrutura. As análises foram feitas considerando as distâncias entre o centro metálico e os átomos ligantes (Ln-L) e os ângulos de ligação entre o metal e os átomos ligantes, mantendo o metal no vértice (L-Ln-L).

Ao todo foram obtidas 8.232 medidas de distância, as quais foram utilizadas na análise estatística. Para cada estrutura calculada, as medidas de distância foram utilizadas no cálculo do Erro Médio Absoluto (EMA) descrito pela equação 3.2.

$$EMA_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^n \left| R_{j(x,y,z)}^{X-ray} - R_{j(x,y,z)}^{Calc.} \right| \quad (3.2)$$

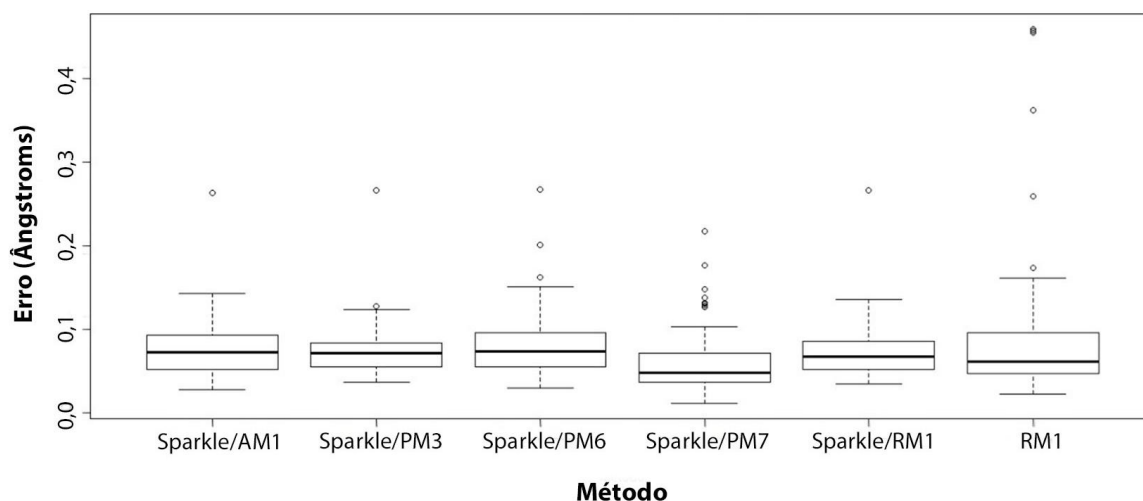
em que n é o número de átomos ligantes que estão coordenados ao íon lantanídeo, j corresponde a cada átomo ligante de cada MOF (i).

Na Figura 3.1 é possível observar a distribuição dos valores em um *bloxpot* (gráfico de caixa). A caixa faz referência ao intervalo entre o primeiro e quarto quartis e corresponde a 50% dos valores obtidos. Os limites superior e inferior correspondem aos limites da curva de distribuição normal. Já os pontos destacados são valores que estão fora do limite da curva normal. A menor média

obtida foi com o modelo Sparkle/PM7 que também apresentou um baixo desvio padrão. Apesar da diferença de média ser pequena em relação aos outros métodos, esta diferença se mostrou estatisticamente significativa. Os demais métodos tiveram resultados semelhantes, exceto para o RM1 que apresentou vários valores discrepantes, como pode ser observado.

Em torno de 75% dos valores de cada método possuem erros na descrição dos comprimentos de ligação Ln-L inferior a 0,10 (Å). Dessa forma, vale ressaltar que a média de erro para todos os métodos semiempíricos analisados está dentro de um valor de erro aceitável, que é de 5%, e esta mesma porcentagem é à margem de erro na descrição experimental das estruturas. Por exemplo, a distância média experimental para Ln-L de todas as LOFs foi 2,44 Å. Assim, o erro médio geral é de apenas 4,10% para todos os métodos, considerando as 83 estruturas.

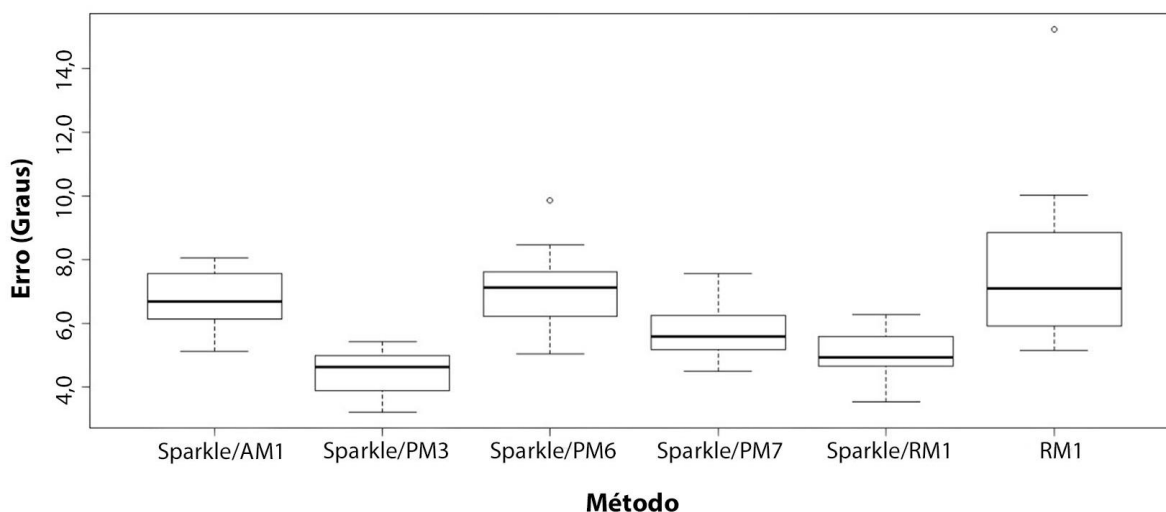
Figura 3.1. Distribuição dos valores de erro (EMA) de comprimento de ligação para átomos contidos no poliedro de coordenação das 83 estruturas calculadas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1.



Com relação aos valores de ângulos entre átomos do poliedro de coordenação, nos quais o íon lantanídeo encontra-se no vértice, foi obtida uma população amostral de 29.868 valores de ângulo. Foi possível constatar, a partir de valores de EMA para cada estrutura, que o modelo Sparkle/PM3 apresentou os melhores resultados em relação à média e desvio padrão. O Sparkle/RM1 também apresentou baixos valores com mediana ligeiramente maior que a obtida com o Sparkle/PM3.

Todos os valores obtidos com o Sparkle/PM3 estão abaixo de 6 graus, com mediana um pouco acima de 5 graus, enquanto que aproximadamente 75% dos valores obtidos com Sparkle/AM1, Sparkle/PM6 e RM1 se encontram acima dos 6 graus, configurando um desvio mais acentuado para estes métodos. Apenas os modelos Sparkle/PM6 e RM1 apresentaram *outlier*. O modelo Sparkle/RM1 apresentou resultados satisfatórios no qual 75% dos valores estavam abaixo de 6 graus (erro médio). O modelo Sparkle/PM7 ficou um pouco abaixo, com 50% dos valores menores que 6 graus com o segundo quartil levemente abaixo desse valor.

Figura 3.2. Distribuição dos valores de EMA para ângulos do poliedro de coordenação das 82 estruturas calculadas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1.



Nessas análises, que tiveram como foco apenas o poliedro de coordenação, os métodos Sparkle/PM3, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 sobressaíram com resultados mais condizentes com o experimental. No entanto, essa avaliação engloba apenas uma pequena parcela da LOF.

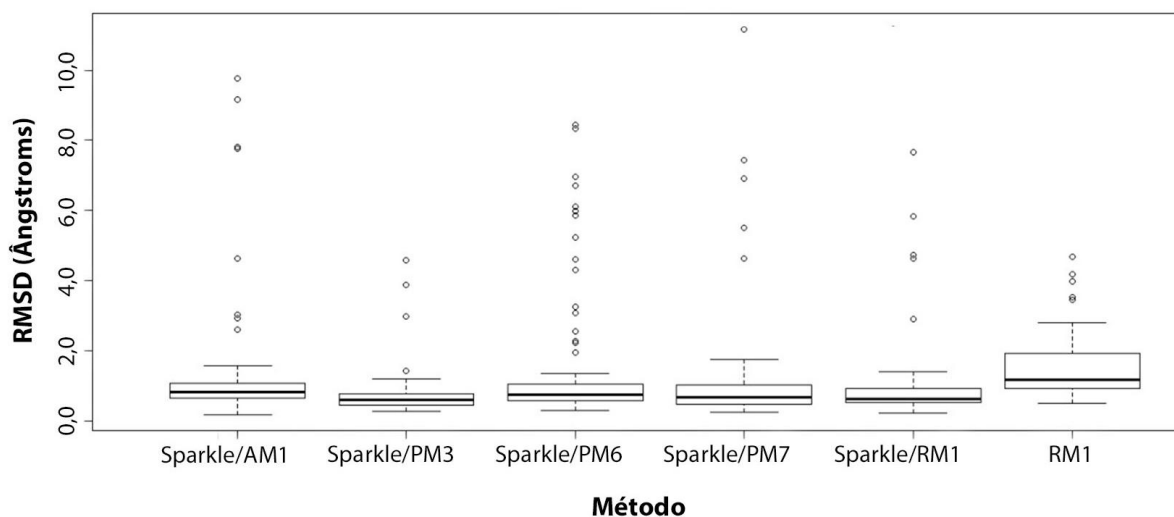
Passaremos a analisar valores de RMSD obtidos pela sobreposição da estrutura calculada com a obtida experimentalmente. Tais valores reproduzem erros para a posição de todos os átomos que englobam toda a célula unitária ou a supercélula (quando utilizada). Na Tabela 3.1, é possível observar o RMSD médio para cada um dos métodos analisados. Pode-se constatar que a média mais baixa foi de 0,7340 Å, obtida com o método Sparkle/PM3. Contudo, tanto o Sparkle/PM3 quanto o Sparkle/RM1 apresentaram média geral menor que 1Å. Através do nosso estudo realizado com MOFs contendo metais de transição (Apêndice 3), que avaliou o poder de predição estrutural dos hamiltonianos AM1⁵⁵, PM3⁵⁹, PM6⁶² e PM7⁶⁵ para 72 MOFs contendo metais de transição⁹², foi visto que valores de RMSD menores que 1Å apresentam pouquíssima distorção estrutural, enquanto que valores próximos ou maiores que 2Å apresentam distorção estrutural mais acentuada.

Tabela 3.1. RMSD médio e desvio padrão obtidos para as LOFs avaliadas. Os cálculos foram feitos com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os valores menores, cores próximas do vermelho representam os valores mais altos.

	RMSD	
Método	Média (Å)	Desvio (Å)
Sparkle/AM1	1,3838	1,91
Sparkle/PM3	0,7340	0,65
Sparkle/PM6	1,5018	1,91
Sparkle/PM7	1,1105	1,67
Sparkle/RM1	0,9493	1,16
RM1	1,5151	0,90

A distribuição dos valores de RMSD pode ser visualizada na Figura 3.3. É possível constatar que o Sparkle/PM3 apresentou os menores valores de RMSD, uma menor dispersão e um baixo número de estruturas discrepantes (apenas quatro *outliers*). O Sparkle/PM6 apresentou o maior número de *outliers*, o Sparkle/PM7 e o Sparkle/AM1 forneceram os maiores valores de RMSD fora do comportamento normal, enquanto que o RM1 apesar de apresentar baixos valores de RMSD mostrou uma maior amplitude de valores entre o primeiro e terceiro quartil. Assim, o Sparkle/PM3 foi o único modelo em que mais de 75% das estruturas apresentaram RMSD menor que 1 Å seguido do Sparkle/RM1 com 50% abaixo de 1 Å.

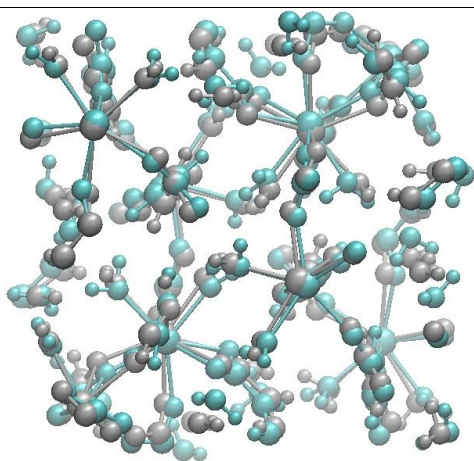
Figura 3.3. Distribuição dos valores de RMSD para as 82 estruturas calculadas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1.



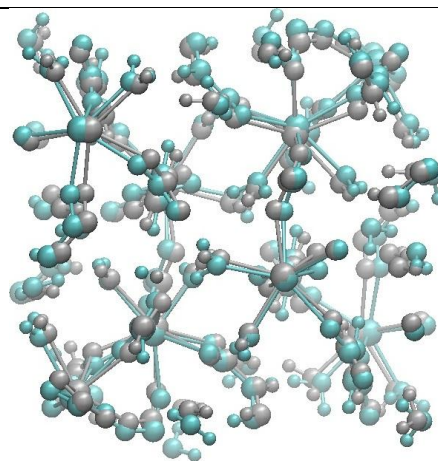
Na Figura 3.4 temos a sobreposição da estrutura calculada (Verde) com a estrutura cristalográfica (Cinza), nela é possível ter uma noção visual das distorções estruturais que cada método apresentou em função dos valores de RMSD. A estrutura em questão possui átomos de európio como centro metálico e a mesma é identificada pelo número de deposição 269990.

A partir dos dados da Figura 3.4, é possível notar que no geral os métodos descreveram bem a geometria da LOF, com exceção do RM1 que demonstrou grande dificuldade em descrever a posição das moléculas de água (circuladas na Figura 3.4) que unem diferentes parcelas da estrutura por meio de ligação de hidrogênio, o que gerou forte distorção estrutural que é condizente ao alto valor de RMSD (1,6697 Å).

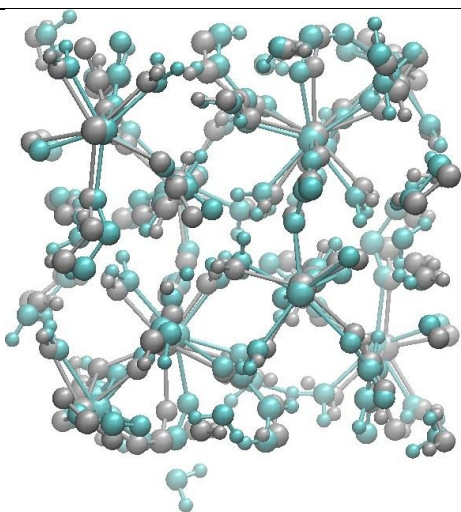
Figura 3.4. De a) a l), sobreposição da estrutura cristalográfica (cinza) com as calculadas (verde) para a MOF identificada pelo número de deposição 269990.



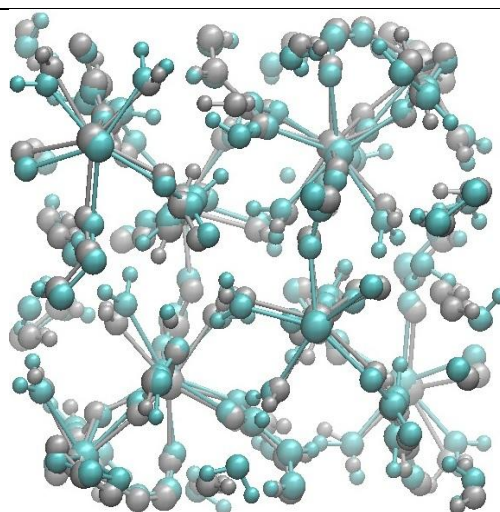
a) Sparkle/AM1 (RMSD=0,6839 Å)



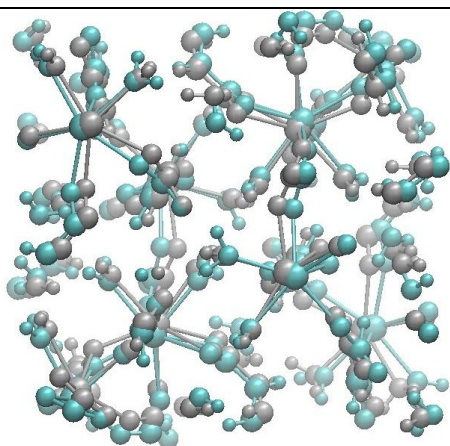
b) Sparkle/PM3 (RMSD=0,5667 Å)



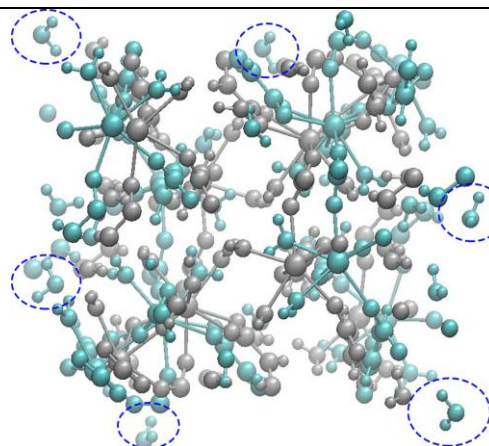
c) Sparkle/PM6 (RMSD=0,7541 Å)



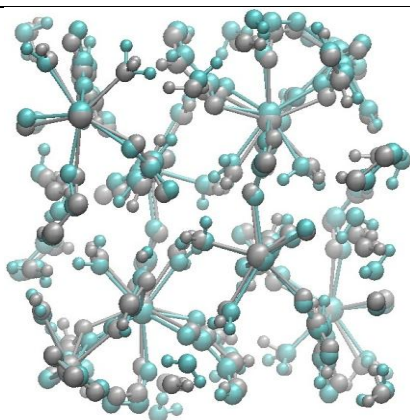
d) Sparkle/PM7 (RMSD =0,6759 Å)



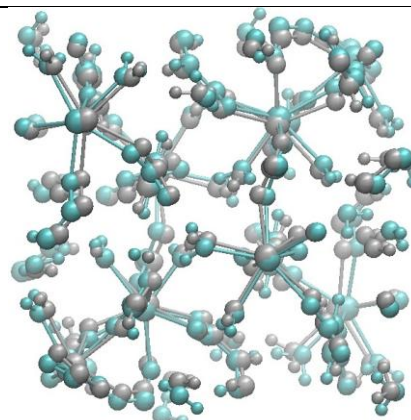
e) Sparkle/RM1(RMSD=0,6732 Å)



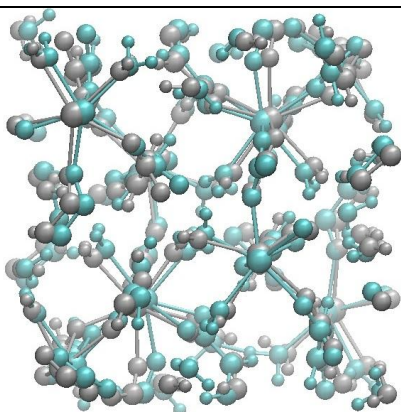
f) RM1 (RMSD=1,6697 Å)



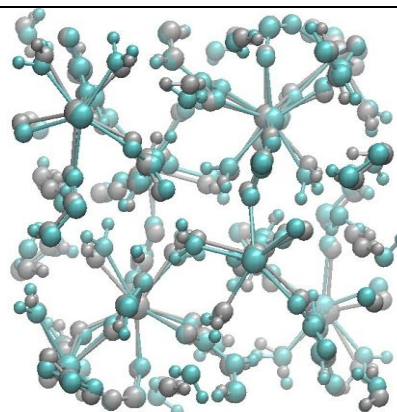
g) Sparkle/AM1+MOZYME
(RMSD=0,6426 Å)



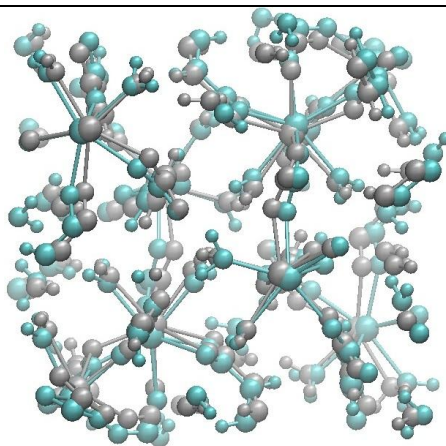
h) Sparkle/PM3+MOZYME
(RMSD=0,5607 Å)



i) Sparkle/PM6+MOZYME
(RMSD=0,6862 Å)



j) Sparkle/PM7+MOZYME
(RMSD=0,5883 Å)



I) Sparkle/RM1+MOZYME (RMSD=0,6940 Å)

Todas as 83 LOFs utilizadas possuem apenas oxigênio ou nitrogênio como átomos coordenados ao íon lantanídeo. Esse comportamento é explicado devido ao fato de que a grande maioria das LOFs tem as suas subunidades orgânicas derivadas de carboxilatos e nitrogenados. Complexos em sua maioria também apresentam coordenação por meio de átomos de oxigênio e nitrogênio. Com vista nisso, o modelo Sparkle foi parametrizado, focando nesse tipo de interação que é a mais representativa. Já o modelo RM1 é mais abrangente e engloba interações realizadas por vários outros átomos e metais, sendo mais geral e indicado na descrição de coordenação de íon lantanídeo com átomo de enxofre e carbono, por exemplo.

Separando e agrupando as LOFs de acordo com o centro metálico presente, e levando em consideração apenas centros metálicos com pelo menos oito estruturas em seu grupo para garantir uma análise minimamente representativa, uma análise da Tabela 3.2 mostra que o Sparkle/PM3 e o Sparkle/RM1 apresentam bons resultados de RMSD da estrutura completa e se destacam em relação aos demais métodos. Também possível notar que cada um dos métodos analisados possui limitações na descrição de determinados metais.

Tabela 3.2. RMSD médio (em Å) obtido a partir de LOFs calculadas com os modelos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Entre parênteses está apresentado o desvio associado a cada RMSD médio calculado. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

Metal	Sparkle/AM1	Sparkle/PM3	Sparkle/PM6	Sparkle/PM7	Sparkle/RM1	RM1
Ce	0,6797 (0,30)	0,8839 (1,21)	1,3363 (1,95)	0,6605 (0,48)	0,5991 (0,16)	0,9137 (0,47)
Eu	1,5533 (1,98)	0,6917 (0,25)	1,2906 (1,28)	0,7705 (0,39)	1,3926 (1,90)	1,4643 (0,56)
Gd	1,2328 (0,72)	0,9260 (0,85)	1,8505 (2,21)	2,0383 (3,70)	1,0113 (0,78)	1,2666 (0,60)
Nd	0,7112 (0,12)	0,5328 (0,14)	0,6359 (0,17)	0,7410 (0,40)	0,5836 (0,08)	1,4796 (1,14)
Tb	0,8800 (0,22)	0,6343 (0,23)	1,1451 (1,67)	1,2904 (1,54)	0,7109 (0,26)	1,8684 (1,41)
Yb	0,6447 (0,17)	0,5154 (0,20)	1,5578 (2,74)	0,5766 (0,20)	0,5680 (0,29)	1,5910 (0,95)

Valores em negrito contidos na Tabela 3.2 destacam o maior valor de RMSD médio, por metal, para cada método. Pode-se constatar que os maiores valores de RMSD para as LOFs de gadolínio foram obtidos com os modelos Sparkle/PM3, Sparkle/PM6 e Sparkle/PM7. No caso das LOFs de európio, os maiores valores de RMSD foram obtidos com os métodos Sparkle/AM1 e Sparkle/RM1. De um modo geral pode-se perceber que, com exceção das LOFs de cério, o modelo Sparkle/PM3 apresentou os menores valores de RMSDs.

O modelo Sparkle/AM1 apresentou resultados variados, com RMSD médios oscilando entre 0,6447 Å para LOFs contendo itérbio e 1,5533 Å para európio. O Sparkle/PM6 não descreveu bem as estruturas como os outros métodos fizeram, sendo que apenas para o neodímio o valor de RMSD médio (0,6359 Å) foi menor que 1 Å. Com relação aos metais, o gadolínio apresentou os resultados mais insatisfatórios estando dois dos seis valores de RMSD médio bem próximos a 2 Å, enquanto que para o neodímio os métodos forneceram resultados mais exatos, uma vez que todos os modelos Sparkle apresentaram RMSD médio inferior a 0,7410 Å, entretanto o RM1 forneceu resultados com menor exatidão.

No geral, o Sparkle/PM3 resultou em baixos valores de RMSD para todos os metais, e mesmo o seu pior resultado (Gd) ainda está abaixo de 1 Å. O

Sparkle/RM1 também gerou resultados com elevada exatidão, distanciando um pouco de 1 Å apenas para sistemas contendo európio. O Sparkle/PM7 mostrou ser muito sensível à variação de metais, com resultados que vão de 0,5766 Å para LOFs de Yb(III) até 2,0383 Å para LOFs contendo Gd(III).

O elevado valor de RMSD médio obtido com o Sparkle/PM7 para as LOFs de gadolínio tiveram grande contribuição da estrutura de número de deposição 784391, que apresentou RMSD igual a 11,1700 Å. Ao excluir esse *outlier* observou-se considerável melhora na média e desvios obtidos para o Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1, no entanto o Sparkle/RM1 e o RM1 apresentaram aumento na média conforme pode ser observado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Valores de RMSD (em Å) obtidos a partir da remoção da LOF de número de deposição 784391, contendo gadolínio como centro metálico. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

Metal	Sparkle/AM1	Sparkle/PM3	Sparkle/PM6	Sparkle/PM7	Sparkle/RM1	RM1
Gd*	0,9924 (0,27)	0,6329 (0,19)	1,6744 (2,33)	0,7337 (0,30)	0,7431 (0,20)	1,3263 (1,33)

*Dados após a retirada da estrutura 784391.

Analisando apenas os valores de RMSD da estrutura 784391 (MOF de gadolínio), apresentados na Tabela 3.4, é possível verificar que todos os resultados obtidos com os modelos Sparkle estão acima de 2 Å já o RM1 está abaixo de 1 Å, demonstrando bom desempenho na descrição estrutural. Essa estrutura possui ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio contidos na subunidade orgânica. Esta ligação é tão incomum, que das 83 LOFs avaliadas apenas esta possui esse tipo de arranjo. Cada subunidade orgânica possui dois anéis aromáticos que estão ligados aos nitrogênios, mas apenas um destes anéis interage através de empilhamento π com o anel de outra subunidade semelhante,

configurando interação de baixa energia. Assim, o RM1 foi o único a descrever bem a ligação entre os nitrogênios e a fraca interação entre anéis aromáticos.

Tabela 3.4. Valores de RMSD (em Å) obtidos para a MOFs 784391 que contém gadolínio como centro metálico. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

MOF	Sparkle/AM1	Sparkle/PM3	Sparkle/PM6	Sparkle/PM7	Sparkle/RM1	RM1
784391	2,9156	2,9773	3,0829	11,1702	2,8892	0,8490

Propriedades luminescentes como parâmetros de intensidade (Ω), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento quântico de emissão (q) de estruturas contendo íon európio são plausíveis de serem obtidas via métodos teóricos. Para outros lantanídeos o mesmo tratamento ainda não é possível. Contudo, devido a limitações teóricas, tais cálculos só podem ser efetuados com o conhecimento do espectro de emissão e tempo de meia vida experimental. Como trata-se de estruturas sólidas complexas, o conhecimento do arranjo estrutural também é fundamental. De modo de que, tanto as geometrias dos ligantes, quanto a do poliedro de coordenação possuem grande importância na obtenção de propriedades luminescentes. Diante disso, foi realizada uma análise minuciosa dos parâmetros estruturais dos poliedros de coordenação de LOFs que continham európio. Iniciando pela distância (Eu-L), seguindo com ângulos (L-Eu-L) e por fim RMSD, apenas para o poliedro de coordenação.

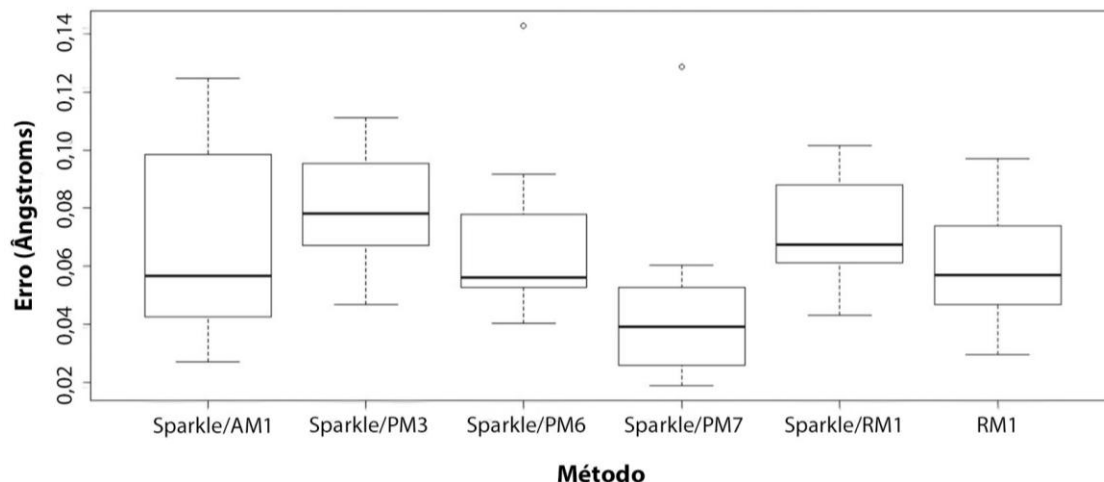
Os resultados obtidos para a distância Eu-L demonstraram que os cálculos usando os modelos Sparkle tiveram em média resultados bem próximos entre si (ver Tabela 3.5), com destaque para o Sparkle/PM7 com valor médio de 0,0446 Å. Já o Sparkle/PM3 resultou no maior valor de erro médio que foi de 0,0794 Å, bem próximo ao obtido com o Sparkle/RM1 que foi 0,0731 Å.

Tabela 3.5. Erro médio para distância obtida a partir de poliedros de coordenação para MOFs contendo európio, calculadas com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

Distância Ln-L		
Método	Média (Å)	Desvio (Å)
Sparkle/AM1	0,0679	0,0330
Sparkle/PM3	0,0794	0,0198
Sparkle/PM6	0,0688	0,0272
Sparkle/PM7	0,0446	0,0287
Sparkle/RM1	0,0731	0,0172
RM1	0,0601	0,0200

Na Figura 3.5 é possível constatar que o Sparkle/PM7 gerou melhores resultados frente aos demais métodos, de modo que 100% dos resultados contidos na distribuição normal estão abaixo de 0,06 angstroms. O Sparkle/PM7 apresentou apenas um *outlier* com valor abaixo de 0,13 Å. Os demais modelos Sparkle se mantiveram com 75% das observações abaixo de 0,10 Å. Já o RM1 gerou 100% dos resultados contidos na distribuição normal com valor abaixo de 0,10 Å, ganhando destaque nessa análise. O Sparkle/PM3 e o Sparkle/RM1 tiveram comportamentos bem parecidos, no entanto o Sparkle/RM1 possui mediana menor. O Sparkle/AM1 gerou uma maior variação dos valores da população, resultando em um maior desvio padrão.

Figura 3.5. Distribuição dos valores de EMA para as distâncias Ln-L para as EuMOFs obtidas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1.



Os resultados referentes aos ângulos (L-Eu-L) indicam maior exatidão associada ao Sparkle/PM3 que gerou erro médio de 4,9380 graus, que foi o único com um erro médio abaixo de 5 graus concomitante a um baixo valor de desvio padrão.

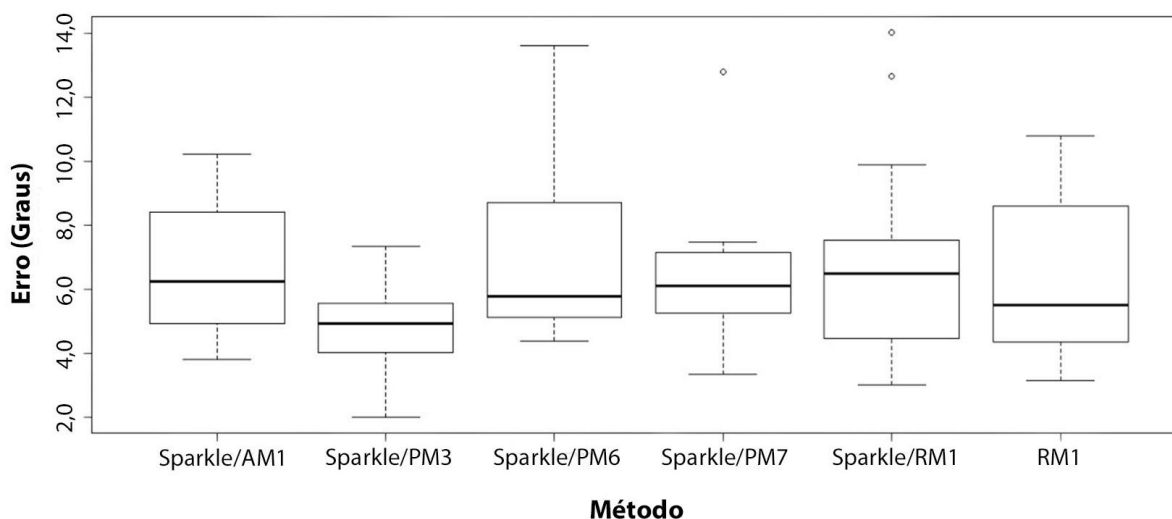
Tabela 3.6. Ângulo médio obtido a partir dos poliedros de coordenação para MOFs contendo európio, calculadas com os métodos semiempíricos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

Ângulo Ln-L		
Método	Média (°)	Desvio (°)
Sparkle/AM1	6,5718	2,1189
Sparkle/PM3	4,9380	1,4314
Sparkle/PM6	7,3859	3,1323
Sparkle/PM7	6,3682	2,2801
Sparkle/RM1	6,8576	3,4473
RM1	6,2759	2,5540

A segunda menor média foi obtida com uso do RM1 6,2759 graus. A maior média geral foi obtida com o Sparkle/PM6 com um erro médio de 7,3859 graus que é 49,67% maior que o obtido com Sparkle/PM3.

A distribuição dos erros para os ângulos confirmam visualmente o melhor desempenho do Sparkle/PM3, o qual possui 75% dos valores abaixo de 6 graus. O Sparkle/PM7 e o Sparkle/RM1 foram os únicos que apresentaram *outlier*, e estes estão acima de 12 graus.

Figura 3.6. Distribuição dos valores de EMA para ângulos L-Ln-L de EuMOFs obtidas com Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1.



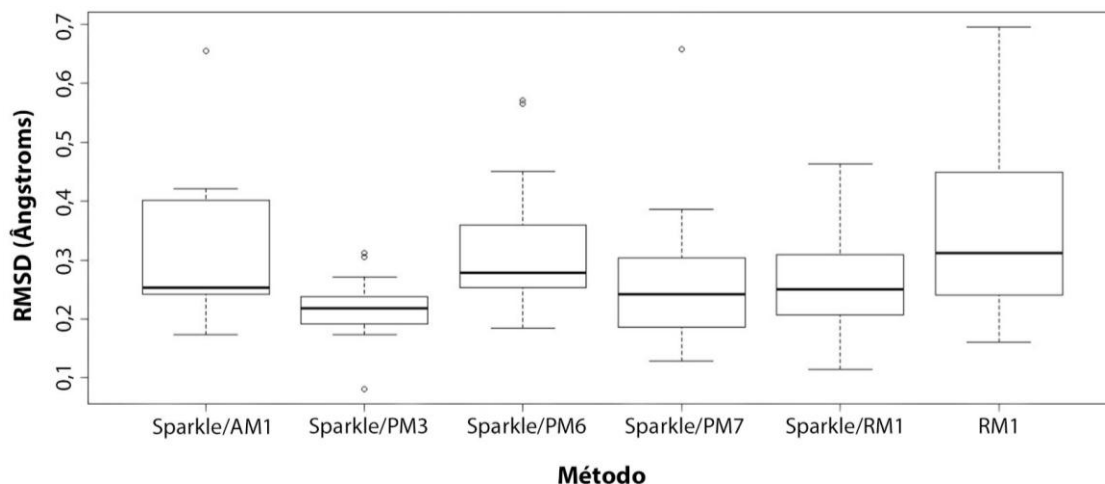
Com relação ao RMSD (Tabela 3.7) calculado apenas com os átomos do poliedro de coordenação das LOFs que contém európio como centro metálico, foi possível confirmar os bons valores obtidos para distância e ângulo com o Sparkle/PM3 e Sparkle/RM1, tais que também apresentaram menores valores de RMSD e desvio padrão, sendo que o Sparkle/AM1 e o Sparkle/PM7 também apresentaram baixos valores.

Tabela 3.7. Valores de RMSD para sobreposição de poliedros de LOFs contendo európio. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

RMSD		
Método	Média (Å)	Desvio (Å)
Sparkle/AM1	0,2985	0,1245
Sparkle/PM3	0,2131	0,0588
Sparkle/PM6	0,3148	0,1224
Sparkle/PM7	0,2694	0,1251
Sparkle/RM1	0,2659	0,0980
RM1	0,3586	0,1741

O Sparkle/PM3 foi o único que gerou 100% da distribuição normal de RMSD abaixo de 0,3 Å e gerou um *outlier* bem diferente dos demais, estando este valor abaixo da distribuição normal com valor de 0,0808 angstroms. O Sparkle/AM1, Sparkle/PM7 e Sparkle/RM1 tiveram 50% de suas observações também abaixo de 0,3 Å. No entanto, não existe um valor de referência para RMSD apenas do poliedro, que suporte a afirmação de qual método não esteja dentro do aceitável, assim esses valores servem para confirmar resultados de análise de distância e ângulo.

Figura 3.7. Distribuição dos valores de RMSD obtidos pela sobreposição dos poliedros de coordenação das LOFs de Eu(III) calculadas.



O uso da função MOZYME no cálculo proporcionou em média uma redução nos valores de RMSD envolvendo a estrutura inteira da LOF. Os modelos que mais se beneficiaram desta redução foram o Sparkle/PM6 e o Sparkle/PM7. Ainda assim, os melhores resultados foram obtidos com o Sparkle/PM3, no qual os valores de RMSD também foram um pouco menores com a inclusão da função MOZYME, apesar da redução não ser significativa.

Tabela 3.8. Valores de RMSD e diferenças obtidos a partir de LOFs calculadas com e sem o uso da função MOZYME para os métodos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RM1. Cores próximas do verde representam os menores valores, cores próximas de vermelho representam os maiores valores.

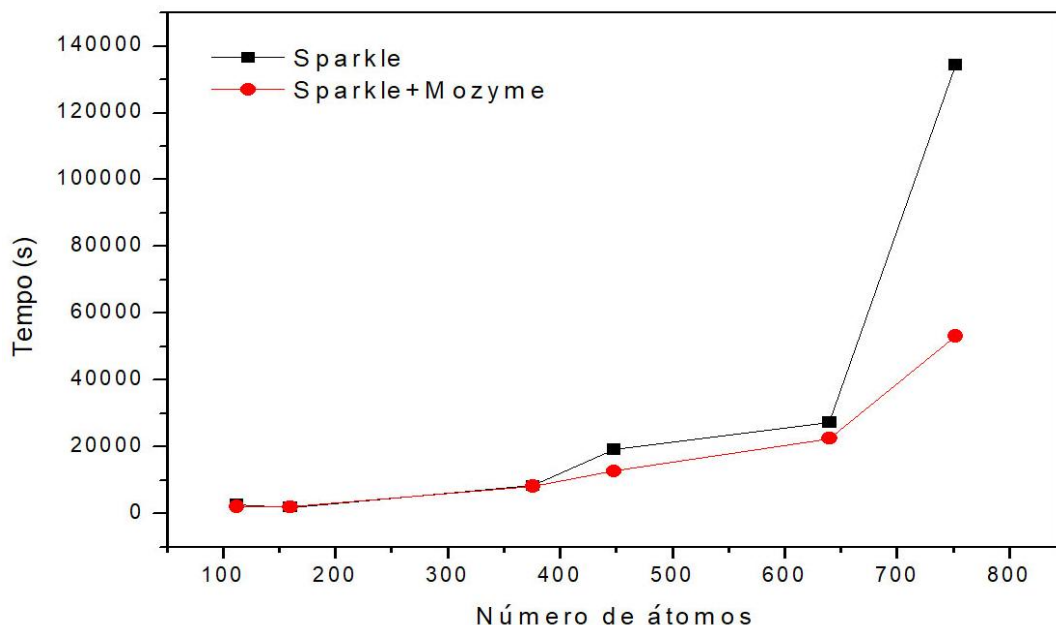
RMSD			
Método	Sem Mozyme	Com Mozyme	Diferença
AM1	1,3838	1,3144	0,0693
PM3	0,7340	0,6483	0,0857
PM6	1,5018	1,1720	0,3298
PM7	1,1104	0,8198	0,2907
RM1	0,9493	0,9340	0,0153

Os erros médios absolutos referentes às medidas das distâncias Ln-L e de ângulo L-Ln-L foram pouco mais exatos quando foi utilizada a função MOZYME, de modo que não foram estatisticamente significativas. Considerando apenas o poliedro de coordenação, foi possível observar que o Sparkle/PM3 apresentou o menor RMSD médio e a menor variabilidade, independentemente do uso do MOZYME. No entanto, das 13 estruturas contendo európio apenas 3 resultados ficaram piores quando a função MOZYME foi aplicada.

Em 2015, no trabalho focado em MOFs contendo metais de transição como centro metálico (Apêndice 3), também foi avaliado o desempenho da função MOZYME em relação tempo computacional. E foi observado que o tempo de

cálculo com e sem o uso da função MOZYME se tornavam significativos à medida que as estruturas passavam a ter mais de 500 átomos⁹². Assim, buscou-se avaliar se a utilização do modelo Sparkle no tratamento de MOFs contendo íon lantanídeo como centro metálico também apresentava comportamento semelhante, com mudanças significativas para o tempo computacional. Deste modo, é possível constatar (ver Figura 3.8) que para estrutura com aproximadamente 450 átomos os tempos computacionais não apresentam grandes diferenças com ou sem o uso da função MOZYME. Mas ao passar dos 650 átomos a diferença passa a ser significativa, estando de acordo com o que foi obtido em 2015⁹².

Figura 3.8. Relação entre número de átomos e tempo computacional com e sem o uso da função MOZYME.



Feita as avaliações referentes aos parâmetros estruturais, buscou-se calcular as propriedades luminescentes para LOFs contendo íon Eu^{3+} como centro metálico. Dessa maneira, é possível avaliar os métodos a partir de uma relação direta entre a descrição estrutural feita por estes, bem como a obtenção das propriedades luminescentes das estruturas calculadas frente a dados

experimentais. Assim, serão apresentados adiante dois exemplos de análise do comportamento dos diferentes modelos frente à obtenção de propriedades luminescentes como: parâmetros de intensidade (Ω), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento quântico de emissão (q), bem como a energia do nível tripleto dos ligantes. Para isso, inicialmente foram obtidos os fatores de carga (g) e as polarizabilidades (α) a partir da estrutura cristalográfica, e estes foram utilizados como parâmetros de entrada para as estruturas calculadas com os diferentes métodos, isso é justificável devido à forte dependência destes parâmetros com a geometria do poliedro, assim será possível associar a propriedade luminescente a descrição estrutural.

Em seguida, para duas LOFs contendo Eu^{3+} foram obtidas as propriedades luminescentes como: parâmetros de intensidade (Ω), taxa de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}), eficiência (η) e rendimento quântico de emissão (q). O primeiro caso analisado foi a LOF com número de deposição 901388.

O valor do tripleto foi estimado teoricamente e seu valor foi de $18.893,0 \text{ cm}^{-1}$, de modo que para todas as estruturas calculadas com os diferentes métodos foram utilizados esse valor de tripleto, que foi estimado a partir da estrutura cristalográfica, uma vez que não foi possível obter o valor de tripleto experimental (o valor de tripleto não se encontra publicado na literatura até o momento). Para todas as estruturas calculadas foram utilizados valores de fator de carga (g) e polarizabilidades (α) ajustadas a partir da estrutura cristalográfica.

Com relação ao cálculo da estrutura com os diferentes métodos, foram obtidos os seguintes valores de RMSD contidos na Tabela 3.9, estes valores dizem respeito à sobreposição dos átomos que constituem o poliedro de coordenação, para cada estrutura calculada frente à cristalográfica. Destes, viu-se que o Sparkle/PM3 gerou o menor valor de erro e que o método PCC descreveu muito mal a geometria do poliedro de coordenação, o qual apresentou o maior valor de erro RMSD entre os métodos.

Tabela 3.9. Valores de RMSD resultantes da sobreposição dos átomos que constituem o poliedro de coordenação da MOF 901388. Cores próximas do verde representam os valores menores, cores próximas do vermelho representam os valores mais altos.

Model	RMSD
Sparkle/AM1	0,3832
Sparkle/PM3	0,2947
Sparkle/PM6	0,4414
Sparkle/PM7	0,3191
Sparkle/RM1	0,3176
RM1	0,3494
PCC	2,6326

Com relação à obtenção das propriedades luminescentes, foi possível observar que para os Sparkles e o RM1 os ajustes do Ω_2 estão próximos aos valores experimentais, com desvios mais acentuados para o Sparkle/PM6, Sparkle/PM7 e para o RM1. Os valores descritos para Ω_4 apresentaram pequenos desvios para menores valores. Já os valores de Ω_6 , estes que só podem ser obtidos teoricamente, estão semelhantes entre si. Deixamos à análise do PCC a parte, pois para ele foi possível constatar a obtenção de valores discrepantes para os parâmetros de intensidade, que por sua vez são muito sensíveis ao arranjo do poliedro de coordenação, assim grandes erros na descrição geométrica gerou grandes erros nos valores destes parâmetros.

Das taxas de emissão radiativa e não radiativa é possível verificar que todos os Sparkles geraram resultados muito próximos ao experimental, já o PCC gerou um resultado 12,86 vezes maior para a emissão radiativa e para a não radiativa resultou em valor negativo, que é um dado bastante incoerente. No que diz respeito à eficiência e rendimento quântico de emissão, todos os resultados estão bem próximos ao experimental com Sparkle/PM7 e RM1 apresentando valores superestimados. Para o PCC a eficiência quântica foi cerca de 100% maior quando comparada a experimental, enquanto que o rendimento quântico foi nulo. Falhas na descrição estrutural geraram uma descrição ruim das demais

propriedades, e isso fica mais evidente ao analisar os valores obtidos com PCC. Assim vemos que o fator de carga (g) e a polarizabilidade (α) experimental, tal que foram inseridos em cada um dos cálculos, é um parâmetro bem sensível à descrição da geometria do poliedro de coordenação, visto que o mesmo proporciona consideráveis desvios nas propriedades luminescentes para estruturas que geraram os maiores erros para a descrição estrutural.

Tabela 3.10. Valores de parâmetros de intensidade, taxa de emissão radiativa e não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão, e valor do nível tripleto para a EuMOF 901388, com g e α obtidos da estrutura cristalográfica.

Geometria	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	η (%)	q (%)
Experimental	3,83	5,04	-	238,68	2676,77	8,19	-
Cristalográfica	3,83	5,03	0,07	240,55	2674,91	8,25	8,04
Sparkle/AM1	4,33	3,10	0,09	226,27	2689,18	7,76	0,49
Sparkle/PM3	3,43	2,75	0,06	193,93	2721,52	6,65	3,80
Sparkle/PM6	5,80	2,90	0,08	267,33	2648,12	9,17	4,86
Sparkle/PM7	6,88	3,03	0,08	301,71	2613,75	10,35	5,81
Sparkle/RM1	4,50	2,62	0,05	224,05	2691,40	7,68	5,74
RM1	7,36	3,16	0,06	318,06	2597,39	10,91	1,19
PCC	105,68	1,39	0,55	3070,77	-155,32	105,33	0,00

Dos valores de taxas de transferência e retrotransferência de energia contido na tabela 3.10, é possível confirmar a partir dos maiores valores de taxas que os mecanismos que envolvem o nível tripleto são os que possuem maior importância no processo de luminescência, uma vez que apresentam as maiores taxas associadas. As taxas de transferência do estado singleto do ligante para o 5D_0 do íon európio mostraram o Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e RM1 como os mais condizentes com o obtido a partir da estrutura cristalográfica, já para retrotransferência todos distanciaram, mas como a taxa é da ordem de 10^{-14} esse valor pode ser desprezado. As taxas de transferência e retrotransferência entre o estado tripleto e os 5D_1 e 5D_0 mostraram ser concordantes com o cristalográfico, com exceção do PCC.

Referente à taxa de transferência do estado tripleto do ligante para o 5D_0 do íon európio, o Sparkle/RM1 foi o método que melhor sobressaiu dentre os demais, apresentando desvio em relação aos resultados *Single Point* de apenas 3,74%.

Tabela 3.11. Taxas de transferência e retrotransferência de energia para a EuMOF 901388.

Geometria	Singleto $\rightarrow ^5D_4$		Tripleto $\rightarrow ^5D_1$		Tripleto $\rightarrow ^5D_0$	
	$TE (s^{-1})$	$RTE (s^{-1})$	$TE (s^{-1})$	$RTE (s^{-1})$	$TE (s^{-1})$	$RTE (s^{-1})$
Single Point	$1,77 \times 10^{+2}$	$8,04 \times 10^{-14}$	$4,78 \times 10^{+9}$	$6,81 \times 10^{+9}$	$7,66 \times 10^{+9}$	$2,67 \times 10^{+6}$
Sparkle/AM1	$1,74 \times 10^{+2}$	$9,16 \times 10^{-12}$	$2,76 \times 10^{+9}$	$4,87 \times 10^{+12}$	$6,20 \times 10^{+9}$	$2,68 \times 10^{+9}$
Sparkle/PM3	$4,31 \times 10^{+2}$	$1,74 \times 10^{-9}$	$3,75 \times 10^{+9}$	$3,27 \times 10^{+11}$	$7,30 \times 10^{+9}$	$1,56 \times 10^{+8}$
Sparkle/PM6	$3,01 \times 10^{+1}$	$3,70 \times 10^{-12}$	$3,75 \times 10^{+8}$	$3,87 \times 10^{+10}$	$7,36 \times 10^{+8}$	$1,86 \times 10^{+7}$
Sparkle/PM7	$4,53 \times 10^{+1}$	$1,84 \times 10^{-13}$	$3,54 \times 10^{+9}$	$3,22 \times 10^{+11}$	$6,91 \times 10^{+9}$	$1,54 \times 10^{+8}$
Sparkle/RM1	$4,64 \times 10^{+1}$	$2,50 \times 10^{-13}$	$3,11 \times 10^{+9}$	$1,21 \times 10^{+11}$	$5,84 \times 10^{+9}$	$5,53 \times 10^{+7}$
RM1	$2,09 \times 10^{+2}$	$2,13 \times 10^{-11}$	$2,86 \times 10^{+9}$	$2,74 \times 10^{+12}$	$6,25 \times 10^{+9}$	$1,47 \times 10^{+9}$
PCC	$1,10 \times 10^{-13}$	$2,86 \times 10^{+39}$	$7,83 \times 10^{-92}$	$1,51 \times 10^{+31}$	$7,83 \times 10^{-86}$	$3,70 \times 10^{+33}$

O segundo exemplo utilizado foi de uma EuMOF com número de deposição 252251, e esta contou com valor de tripleto medido experimentalmente que foi de $21.740,0 \text{ cm}^{-1}$.

A partir do RMSD obtido pela sobreposição dos átomos que constituem o poliedro de coordenação da MOF, foi possível verificar (Tabela 3.12) que os melhores resultados ficaram por conta do Sparkle/PM3 e do Sparkle/RM1, e as piores descrições ficaram por conta do Sparkle/PM7 e do PCC, assim podemos esperar valores discrepantes para as propriedades luminescentes obtidas a partir das estruturas calculadas com estes métodos.

Tabela 3.12. Valores de RMSD resultantes da sobreposição dos átomos que constituem o poliedro de coordenação da MOF 252251. Cores próximas do verde representam os valores menores, cores próximas do vermelho representam os valores mais altos.

Model	RMSD
Sparkle/AM1	0,1765
Sparkle/PM3	0,1527
Sparkle/PM6	0,1932
Sparkle/PM7	0,8262
Sparkle/RM1	0,1455
RM1	0,1910
PCC	1,7671

Foi visto, que os ajustes referentes aos parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 estão em bom acordo com o valor experimental, apesar do Sparkle/AM1 e do Sparkle/PM7 apresentarem desvio considerável, e novamente o pior resultado ficou por conta do PCC com valor de Ω_2 cerca de 6,40 vezes maior. O desvio acentuado demonstrado pelo Sparkle/PM7 ocorreu devido ao método não ter descrito bem parte do poliedro de coordenação, o qual apresentou erros acentuados nos valores de distâncias Eu-L. Já o PCC apresentou erros acentuados nos valores de distâncias (Eu-L) e ângulos (L-Eu-L) dos átomos do poliedro. Os valores referentes à taxa de emissão radiativa e não radiativa também foram condizentes para os métodos avaliados, com exceção do Sparkle/PM7 e do PCC.

Os valores referentes à taxa de emissão radiativa, não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão foram bem condizentes para os métodos Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, Sparkle/RM1 e RM1, com os maiores distanciamentos dos dados experimentais para Sparkle/PM7 e mais acentuado para o PCC.

Tabela 3.13. Valores de parâmetros de intensidade, taxa de emissão radiativa e não radiativa, eficiência e rendimento quântico de emissão, e energia do estado tripleto para a EuMOF 252251.

Geometria	Ω_2 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	Ω_4 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	Ω_6 ($\times 10^{-20}$ cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)	q (%)
Experimental	4,32	1,51	-	211,84	1454,80	12,70	12,00
Cristalográfica	4,34	1,50	0,04	202,24	1464,42	12,13	12,01
Sparkle/AM1	7,82	1,59	0,06	308,04	1358,63	18,48	18,30
Sparkle/PM3	5,37	1,16	0,04	227,99	1438,68	13,68	13,54
Sparkle/PM6	5,19	1,57	0,03	228,80	1437,87	13,73	13,59
Sparkle/PM7	10,71	1,48	0,10	393,11	1273,56	23,59	23,35
Sparkle/RM1	4,90	1,13	0,04	213,43	1453,24	12,81	12,68
RM1	4,97	1,46	0,03	220,53	1446,14	13,23	13,10
PCC	27,66	3,99	0,31	939,92	726,75	56,40	0,00

As taxas de transferência via singlete para 5D_4 pouco distanciaram para todos os métodos, e como o singlete possui pouca influência no mecanismo total, até os resultados com Sparkle/PM7 e com PCC podem ser considerados bons. Quanto à retrotransferência todos os métodos também resultaram em bons valores, visto estarmos tratando de valores da ordem de 1×10^{-13} , tal que se torna irrelevante para análise.

Tabela 3.14. Taxas de transferência e retrotransferência de energia para a EuMOF 252251.

Geometria	Singlete $\rightarrow ^5D_4$		Tripleto $\rightarrow ^5D_1$		Tripleto $\rightarrow ^5D_0$	
	$TE(s^{-1})$	$RTE(s^{-1})$	$TE(s^{-1})$	$RTE(s^{-1})$	$TE(s^{-1})$	$RTE(s^{-1})$
Cristalográfica	$1,09 \times 10^{+4}$	$2,86 \times 10^{-13}$	$1,34 \times 10^{+9}$	$2,13 \times 10^{+3}$	$1,12 \times 10^{+9}$	$4,36 \times 10^{-1}$
Sparkle/AM1	$7,16 \times 10^{+4}$	$9,11 \times 10^{-9}$	$2,74 \times 10^{+9}$	$2,85 \times 10^{+6}$	$3,12 \times 10^{+9}$	$7,94 \times 10^{+2}$
Sparkle/PM3	$1,26 \times 10^{+5}$	$7,04 \times 10^{-9}$	$2,52 \times 10^{+9}$	$2,12 \times 10^{+6}$	$2,83 \times 10^{+9}$	$5,83 \times 10^{+2}$
Sparkle/PM6	$4,23 \times 10^{+4}$	$2,33 \times 10^{-11}$	$1,89 \times 10^{+9}$	$3,34 \times 10^{+5}$	$1,97 \times 10^{+9}$	$8,53 \times 10^{+1}$
Sparkle/PM7	$2,79 \times 10^{+3}$	$1,35 \times 10^{-14}$	$4,24 \times 10^{+9}$	$5,86 \times 10^{+4}$	$3,93 \times 10^{+9}$	$1,33 \times 10^{+1}$
Sparkle/RM1	$6,74 \times 10^{+4}$	$1,13 \times 10^{-10}$	$2,84 \times 10^{+9}$	$1,13 \times 10^{+6}$	$3,09 \times 10^{+9}$	$3,01 \times 10^{+2}$
RM1	$1,09 \times 10^{+4}$	$2,86 \times 10^{-13}$	$1,34 \times 10^{+9}$	$2,13 \times 10^{+3}$	$1,12 \times 10^{+9}$	$4,36 \times 10^{-1}$
PCC	$2,81 \times 10^{+4}$	$8,78 \times 10^{-11}$	$6,20 \times 10^{+7}$	$2,83 \times 10^{+21}$	$4,35 \times 10^{+8}$	$4,85 \times 10^{+18}$

Com relação às taxas que envolvem o nível tripleto, observou-se que todos os métodos com exceção do PCC resultaram em valores bem condizentes com o cristalográfico, com destaque para Sparkle/PM3, Sparkle/PM6, e para o RM1, que foram os que mais se aproximaram dos valores obtidos para a estrutura cristalográfica.

Contudo foi possível constatar que a descrição estrutural exerce grande influência sobre a obtenção das propriedades luminescentes. Os métodos Sparkle/PM3 e Sparkle/RM1 se destacaram pela boa descrição estrutural do poliedro de coordenação bem como à boa descrição estrutural da célula unitária como um todo, levando a obtenção de propriedades mais próximas as experimentais.

3.4 – Conclusões

Neste tópico foram expostos os resultados obtidos durante a avaliação do desempenho de diferentes métodos semiempíricos frente à descrição de parâmetros estruturais de 83 LOFs. Além disso, os parâmetros geométricos dos poliedros de coordenação para EuMOFs calculadas pelos métodos semiempíricos foram avaliados frente a propriedades luminescentes de duas EuMOF que foram obtidas experimentalmente.

Observou-se que um dos destaques desta análise foi a pouca variabilidade do Sparkle/PM3, que talvez seja o ponto mais forte quando comparamos com o Sparkle/PM7 e o Sparkle/RM1. Embora o Sparkle/PM3 tenha apresentado os melhores resultados nas avaliações, para algumas poucas estruturas as estimativas foram ruins. Contudo, mesmo assim, os resultados com o Sparkle/PM3 não se afastam muito de sua média de erro, tornando-lhe um método robusto para cálculo das estruturas de LOFs, por apresentar baixa variabilidade, diferente dos demais.

Referente aos poliedros das EuMOFs, os resultados para os erros na descrição dos ângulos L-Eu-L dos átomos que compreendem o poliedro de

coordenação ficaram em concordância com os de RMSD, com destaque para os resultados para estruturas calculadas com Sparkle/PM3 e Sparkle/RM1. Em termos de erros para distância Eu-L, o Sparkle/PM7 se destacou dentre os demais.

De modo geral, o RM1 apresentou as maiores falhas durante a avaliação estrutural. No entanto, é importante ressaltar que o RM1 foi desenvolvido para ser mais geral e reponde bem na descrição de ligações Ln-L quando, por exemplo, o L representa: O, N, C, S, P, F, Cl, Br. No caso dos modelos Sparkle eles foram parametrizados levando em consideração apenas compostos onde o Ln está ligado aos átomos de O e N. Ou seja, a generalidade do RM1 custou um maior erro para sistemas quem contém apenas O e N coordenados quando comparado com resultados obtidos pelos modelos Sparkle.

De modo geral os resultados obtidos com o Sparkle/PM3 e Sparkle/RM1 sobressaíram-se frente aos obtidos com os demais métodos. Esses resultados demonstraram uma relação direta entre a boa descrição estrutural e propriedades luminescentes mais condizentes com dados experimentais.

4

Rede Metalorgânica em Saúde (Carreadores de Fármacos)

4.1 – Introdução

A utilização de MOFs como carreadores de fármacos é uma área de pesquisa em pleno desenvolvimento. Neste sentido, o uso de ferramentas computacionais fornece dados importantes tanto para investigações prévias de sistemas candidatos quanto para a compreensão dos fenômenos que ocorrem a nível molecular em sistemas já propostos experimentalmente, servindo como base para a proposição sistemas ainda mais atrativos.

Como foi visto no Capítulo 1, a utilização de MOFs como carreadores de fármacos configura uma alternativa viável, pois pode proporcionar uma liberação contínua do fármaco e esta pode ser controlada a depender das características da MOF e do fármaco utilizado em determinado tratamento. Dentre os vários

fármacos já avaliados para este tipo de aplicação está a doxorubicina, antibiótico utilizado no tratamento de câncer por meio de quimioterapia.

Um dos grandes atrativos dos carreadores de fármaco se deve à liberação contínua da droga em níveis terapêuticos. Dessa forma, é viabilizada a minimização ou extinção dos efeitos colaterais comuns em tratamentos convencionais causados por altas dosagens. Neste âmbito, a liberação controlada da doxorubicina dentro da faixa terapêutica representaria um avanço significativo, uma vez que os efeitos colaterais desse fármaco são diversos, entre eles: taquicardia (aumento do ritmo cardíaco), bradicardia (redução do ritmo cardíaco), bloqueio atrioventricular (interrupção parcial ou completa da transmissão do impulso do átrio aos ventrículos), hiperpigmentação e hipersensibilidade da pele, urticária, febre, arrepios, choque, náuseas, vômitos frequentes, erosões ulcerativas, sangramentos, anorexia, diarreia, anemia, hemorragia, entre outros¹⁰⁰.

Assim, neste tópico serão expostos os resultados obtidos a partir de ferramentas teóricas para o estudo da interação hóspede (fármaco) – hospedeiro (MOF), considerando a MOF $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ e o fármaco doxorubicina. Serão buscadas respostas pertinentes ao sistema estudado, como: pode ocorrer interação entre este fármaco e a MOF considerada? Se a interação existe, ela é energeticamente favorecida? Onde ocorre a interação entre o fármaco e a MOF, na superfície? No poro?

É importante destacar que o estudo teórico apresentado neste tópico é parte de um projeto maior, que se referem à síntese e estudo de liberação de fármaco. Esta parte do projeto foi desenvolvido pela Dr.^a Iane Bezerra Vasconcelos sob orientação do professor Júnior no programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da UFPE. Os desenvolvimentos dos estudos teórico e experimental caminharam juntos. Como fruto da colaboração entre o grupo do prof. Junior com o nosso grupo de pesquisa foi publicado um artigo intitulado *Host-guest interaction of ZnBDC-MOF + doxorubicin: A theoretical and experimental study*, publicado em 2017 no *Journal of Molecular Structure* (que está contido no Apêndice 3).

4.2 – Metodologia

Através de simulações computacionais foi possível investigar como e porque ocorre a interação entre o fármaco doxorubicina e a MOF $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, e essa MOF está depositada no CCDC com o número de deposição 1140935¹⁰¹. Este estudo possibilitou avaliar também a viabilidade de utilizar esta MOF como um carreador deste fármaco.

Para este estudo, inicialmente foi construída uma célula unitária em duas dimensões (2D) da MOF $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (daqui em diante chamaremos a MOF apenas por ZnBDC), com a finalidade de simular uma superfície. Em seguida, pontos da estrutura bidimensional nos quais pudesse ocorrer a interação com o fármaco foram avaliados. Para a formação da supercélula 2D foi necessário a criação de dois vetores de translação que descrevessem fielmente os parâmetros de rede da supercélula, sendo esse processo realizado com o programa GaussView, versão 4.1¹⁰².

Após a construção da célula unitária em 2D, deu-se início a etapa de cálculo da estrutura de equilíbrio (geometria de menor energia) utilizando o pacote computacional MOPAC2012⁵⁸. Com base no estudo de avaliação dos métodos semiempíricos na descrição de MOFs contendo metais de transição como centro metálico (inclusive MOFs contendo zinco) publicado em 2015 (Apêndice 3)⁹², foi visto que os melhores resultados para MOFs no geral e também para MOFs de zinco foram obtidos com o método PM6⁶⁵. Por essa razão, optou-se em utilizar no corrente estudo o método PM6⁶⁵.

As palavras-chaves utilizadas no MOPAC2012 para a otimização da estrutura 2D foram: PM6 (utiliza o Hamiltoniano PM6 no cálculo), XYZ (indica a utilização de coordenadas cartesianas), MERS=(1,1) (número de células unitárias fundamentais igual a 1), GNORM=1 (cálculo encerrado quando o gradiente de normalização for menor que 1), DDMIN=0.0 (cálculo tolera distâncias interatômicas de até 0.0 Å, evitando que a otimização pare antes de satisfeitos os critérios de convergência).

Em uma análise estrutural da ZnBDC, verificou-se que esta possui uma estrutura lamelar e que as lamelas se distribuem em todas as regiões da MOF, inclusive na superfície. Estas lamelas apresentam-se como uma região de potencialidade para a alocação de fármacos, vista a sua flexibilidade e também por razões estruturais. Deste modo, a etapa seguinte consistiu em avaliar a capacidade de ancoragem do fármaco nesta MOF, tendo como foco a realização de cálculos para avaliar a disposição e a interação do fármaco com as lamelas desta MOF.

4.3 – Resultados e Discussão

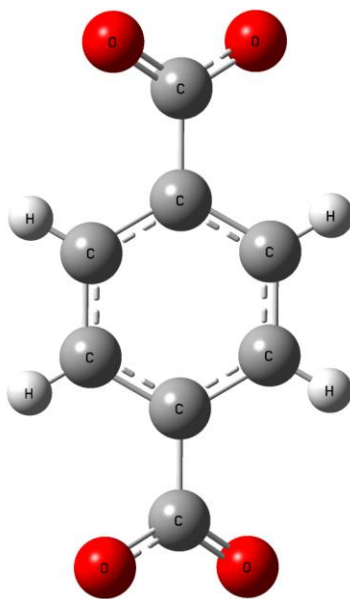
Como forma de avaliar a viabilidade de uma possível interação fármaco e MOF, procedemos inicialmente com o cálculo separadamente da geometria do estado fundamental da MOF ZnBDC e do fármaco doxorrubicina. Estes cálculos foram realizados com o objetivo de determinar o calor de formação de cada um desses sistemas independentemente. Em seguida, foi realizado um cálculo semelhante para o sistema DOXO@ZnBDC, visando também a obtenção do calor de formação deste sistema. Vale ressaltar que tanto o fármaco quanto a MOF ZnBDC, estavam livres para relaxar e buscar qualquer possível arranjo estrutural que gerasse a menor energia ao sistema.

A partir dos valores de calor de formação calculados, por meio da equação 4.1, o $\Delta_{\text{Interação}}H$ foi obtido. Um valor de $\Delta_{\text{Interação}}H$ negativo significa a interação para a formação do sistema DOXO@ZnBDC é viável energeticamente.

$$\Delta_{\text{Interação}}H = \Delta_{\text{DOXO@ZnBDC}}H - (\Delta_{\text{ZnBDC}}H + \Delta_{\text{Doxo}}H) \quad (4.1)$$

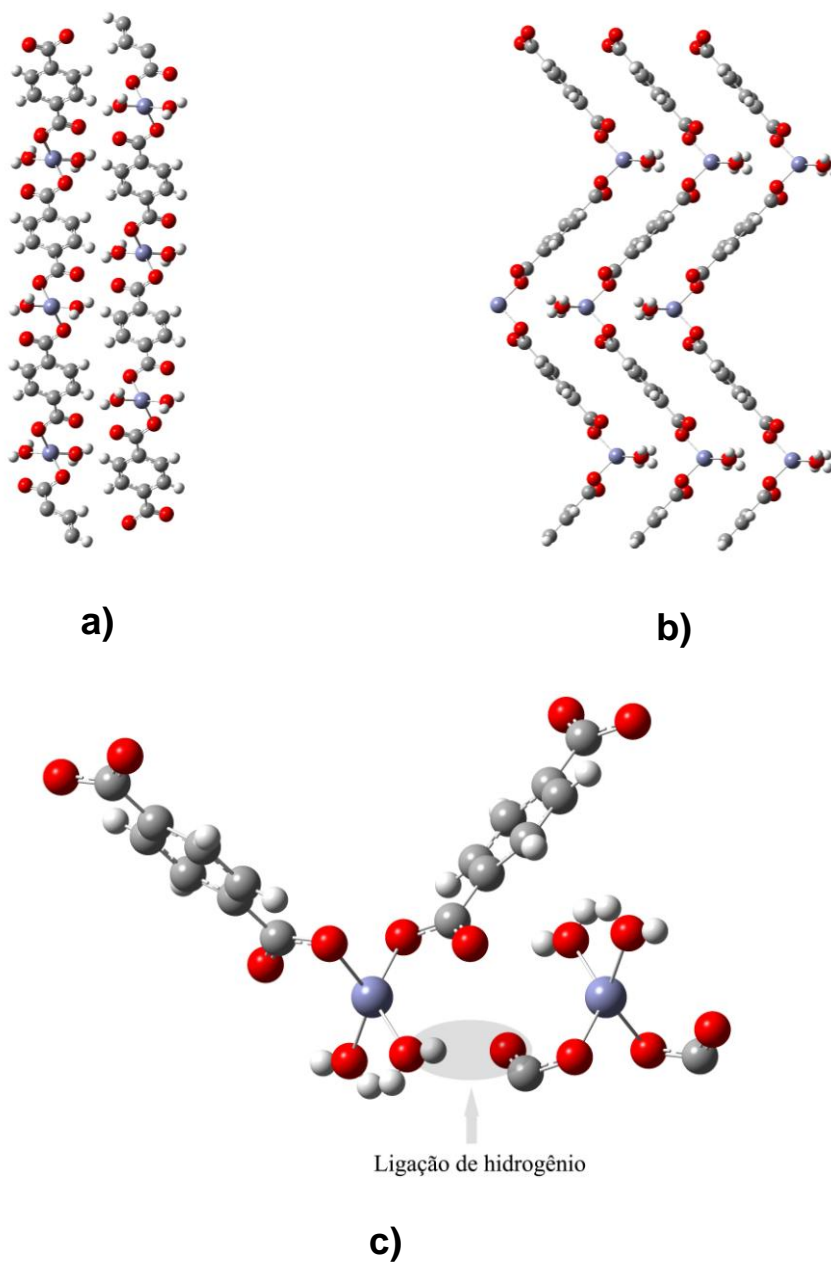
A estrutura da ZnBDC é formada a partir da coordenação do ligante 1,4-benzeno-dicarboxilato (1,4-BDC²⁻ ou apenas BDC) e de moléculas de água ao íon metálico Zn²⁺ (Figura 4.1). O ligante BDC se coordena com dois íons Zn²⁺, sendo cada coordenação realizada a partir de um dos grupos carboxílicos localizados em suas extremidades, formando uma ponte entre os dois íons Zn²⁺.

Figura 4.1. Estrutura do 1,4-benzeno-dicarboxilato (BDC).



A Figura 4.2 mostra fragmentos da estrutura cristalográfica da ZnBDC. Cada poliedro de coordenação da MOF é formado por duas moléculas de H_2O e por dois ligantes 1,4-benzeno-dicarboxilato, os quais se coordenam de forma monodentada. A geometria do poliedro de coordenação é tetraédrica. A estrutura como um todo é composta por cadeias poliméricas unidimensionais unidas por empilhamento π (Figura 4.2a), também por meio de ligação de hidrogênio entre o oxigênio carboxílico e o hidrogênio da molécula de água coordenada ao zinco vizinho mais próximo (Figura 4.2b). Uma análise da Figura 4.2c mostra mais claramente a existência de ligações de hidrogênio, bem como a geometria tetraédrica do poliedro de coordenação.

Figura 4.2. Fragmentos da MOF ZnBDC: **a)** Duas cadeias poliméricas unidas por ligação de hidrogênio, **b)** três cadeias poliméricas unidas por empilhamento π , **c)** fragmento contendo poliedro de coordenação e seu vizinho unido por ligação de hidrogênio.

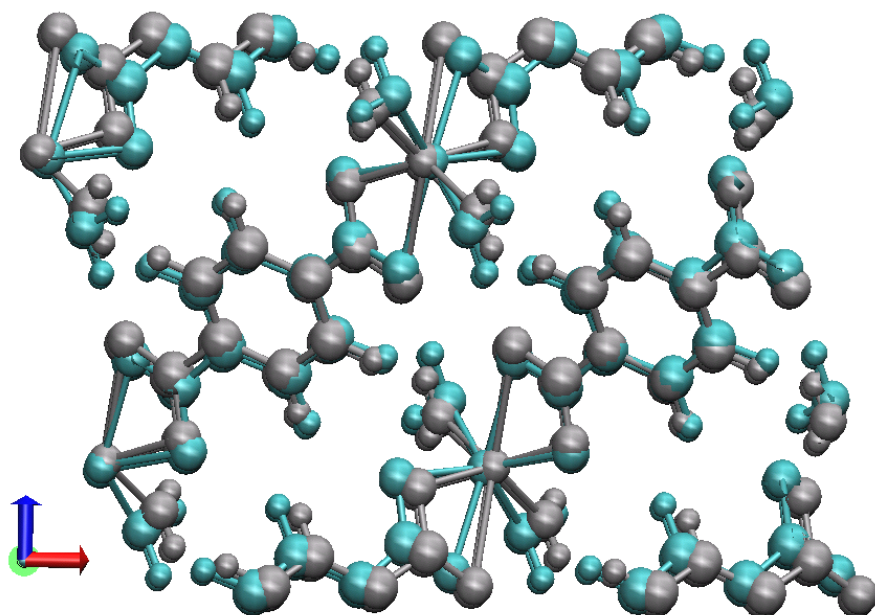


Conhecendo um pouco a estrutura e as interações que governam a formação e estabilidade da MOF, passamos agora para a análise dos resultados referentes ao cálculo da geometria do estado fundamental da ZnBDC.

4.3.1 – Cálculo da ZnBDC:

Os resultados mostram grande concordância com a estrutura cristalográfica, apresentando um RMSD de 0,3999 Å. Este RMSD foi determinado a partir da sobreposição das estruturas cristalográfica (em cinza) com a calculada (em verde) utilizando o programa VMD¹⁰³, conforme ilustra a Figura 4.3.

Figura 4.3. Sobreposição da estrutura cristalográfica da MOF ZnBDC (cinza) com a calculada com o método semiempírico PM6 (verde).



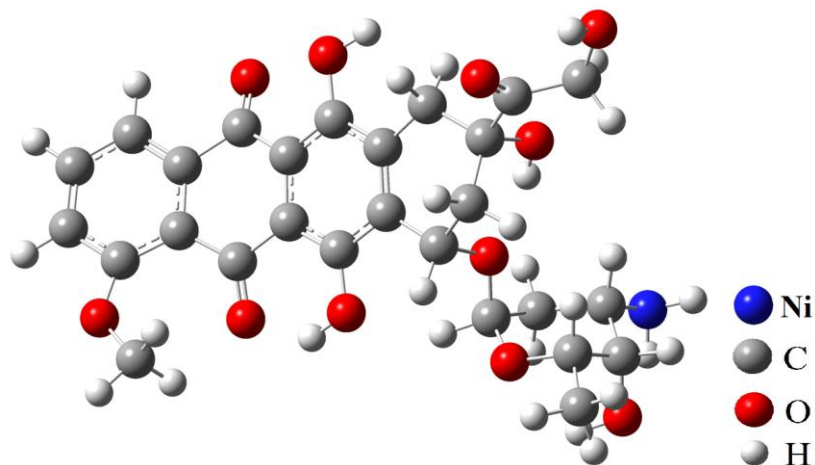
Nota-se que o método PM6 descreve corretamente a união das lamelas por meio de empilhamento π , bem como as ligações de hidrogênio existentes na estrutura, demonstrando grande concordância com os parâmetros estruturais obtidos experimentalmente. Estes dados também estão em acordo com a análise de feita no trabalho de avaliação dos métodos semiempíricos frente a descrição estruturas de MOFs contendo metais de transição como centro metálico⁹², o qual indicou o PM6 como o mais recomendado para cálculos que envolvem MOF contendo zinco como centro metálico.

4.3.2 – Cálculo da doxorubicina

Nesta seção a atenção é voltada para a obtenção da geometria de menor energia do fármaco doxorubicina com o método semiempírico PM6. Neste ponto não faz sentido calcular a geometria de equilíbrio do fármaco com outro método, pois na etapa do cálculo de interação (que iremos discutir a diante) se faz necessário, além da boa descrição estrutural do fármaco, que a geometria da MOF seja bem descrita, assim o mais indicado para isso é o PM6. Na Figura 4.4 pode-se observar a estrutura da doxorubicina obtida através do cálculo com o método semiempírico PM6.

A análise da estrutura do fármaco mostra que a doxorubicina possui em sua estrutura átomos de nitrogênio e oxigênio, que permite que a molécula se comporte como uma base de Lewis ao se coordenar com íons metálicos, bem como possui dois anéis aromáticos que podem vir a interagir por empilhamento π . Um dos anéis aromáticos está localizado em uma extremidade, já o outro se encontra mais interno à estrutura e próximo a grupos volumosos que por sua vez causam impedimento estérico e reduzem a acessibilidades a esse anel. Desta forma, a ligação ao segundo anel é menos viável energeticamente para uma possível interação quando comparado à viabilidade do anel aromático mais externo.

Figura 4.4. Estrutura da doxorubicina calculada com o método PM6.



4.3.3 – Cálculo da ZnBDC em duas dimensões

A análise dos resultados do cálculo de otimização da MOF 2D forneceu boa reprodutibilidade perante a estrutura cristalográfica. Uma comparação entre as estruturas cristalográfica e calculada, apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6, mostra uma excelente concordância entre a distância das lamelas para ambas as estruturas.

Figura 4.5. Medida da distância entre as lamelas para a estrutura cristalográfica.

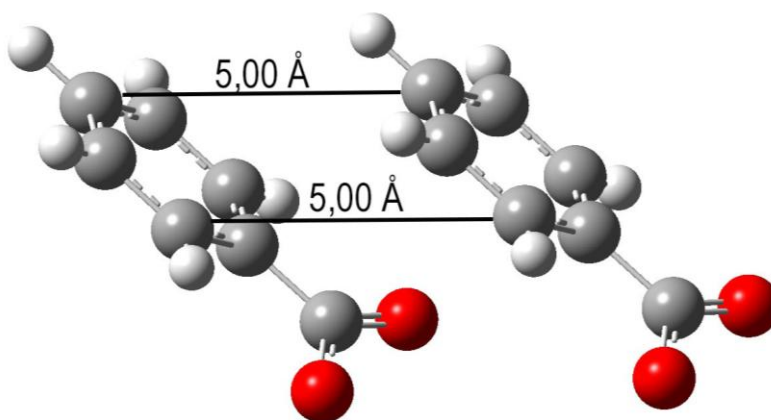
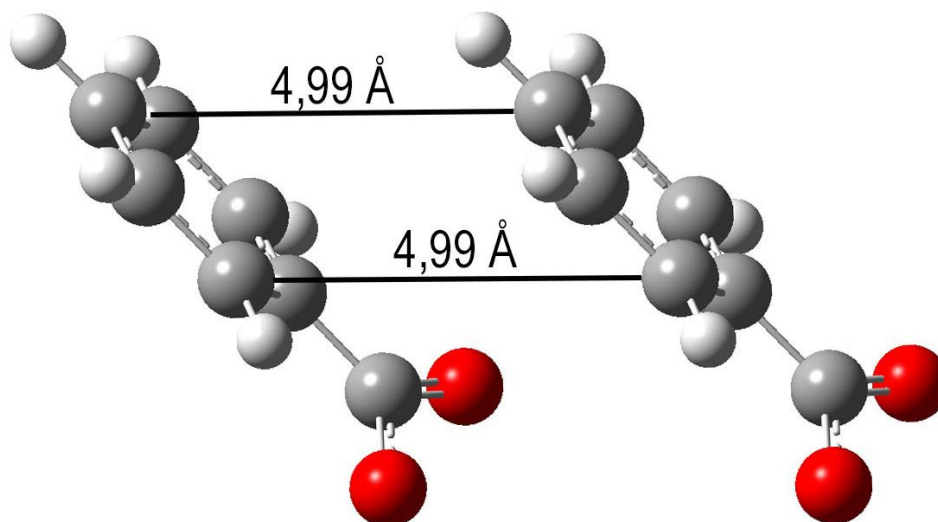


Figura 4.6. Medida da distância entre as lamelas da estrutura calculada com o método PM6.

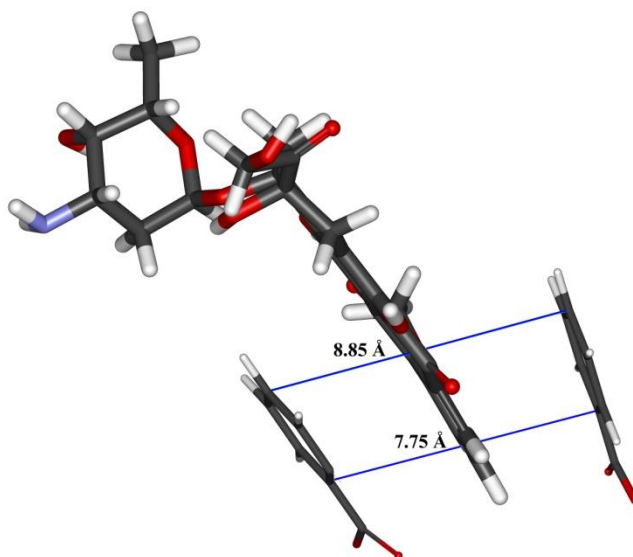


Foi possível constatar que a distância lamelar para a estrutura obtida com o PM6 distanciou em apenas 0,01 Å da distância observada na estrutura cristalográfica. A boa descrição estrutural das lamelas é um ponto importante no estudo de interação, pois a mesma será estudada como uma região da ZnBDC candidata a adsorção.

4.3.4 – Cálculo da formação do sistema DOXO@ZnBDC

Os cálculos de avaliação da formação do sistema DOXO@ZnBDC deram-se inicialmente, a partir da introdução do fármaco entre as lamelas. Em seguida, esse sistema foi conduzido ao cálculo da energia de equilíbrio. O cálculo gerou como resultado o arranjo que pode ser observado na Figura 4.7.

Figura 4.7. Medida da distância entre as lamelas da estrutura do sistema DOXO@ZnBDC otimizada com o método PM6.

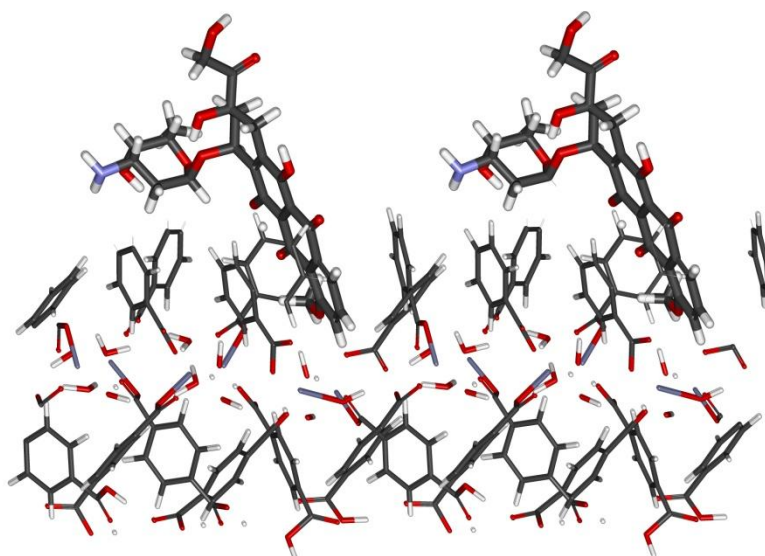


A Figura 4.7 mostra o resultado obtido para a estrutura de menor energia, sendo que a estrutura da MOF está resumida apenas a duas parcelas (parte da subunidade de construção orgânica BDC) que contém cada uma, um grupo aromático.

Nos resultados obtidos, pode-se observar que as lamelas se afastaram uma em relação à outra, passando de 4,99 Å para 7,75 Å na parte inferior e para 8,85 Å na parte superior (Figura 4.7). Esse aumento na distância lamelar deu-se de modo a acomodar a doxorrubicina, e esse movimento não causou instabilidade na estrutura da MOF. O fármaco se ancorou entre as lamelas mantendo sua parte aromática direcionada paralelamente aos anéis aromáticos das lamelas. Assim constatou-se que a interação ocorreu por meio de empilhamento π entre o anel aromático mais externo do fármaco e os dois anéis aromáticos da MOF. Foi possível observar interação apenas na superfície da MOF.

Como se trata de cálculos com condição de contorno (periodicidade), a estrutura utilizada é simulada como se fosse reproduzida infinitamente, ou seja, a simulação prevê a partir de replicação que podemos gerar infinitas parcelas contendo o fármaco. Na Figura 4.8 temos a estrutura calculada com o método PM6. Nesta o parâmetro de rede *b* foi duplicado (parâmetro associado ao eixo *y*), gerando assim dois fragmentos unidos que contém uma doxorrubicina cada um.

Figura 4.8. Estrutura contendo a doxorrubicina calculada com método PM6 e duplicada em uma dimensão.



De posse destes dados, passamos a análise dos valores de entalpia de formação para avaliar se esta interação é termodinamicamente favorável. Para isso foi realizado o cálculo do $\Delta_{\text{Interação}}H$ utilizando a equação 4.1, a qual resultou no valor de -16,45 kcal/mol. Para entendermos melhor o dado obtido deve-se fazer uma análise da Tabela 4.1.

Na Tabela 4.1 estão dispostos os valores de calor de formação para a ZnBDC, doxorrubicina e do sistema DOXO@ZnBDC. Pode-se verificar que a interação da doxorrubicina com a lamela da ZnBDC gerou uma redução de 16,45 kcal/mol na energia do sistema, ou seja, 16,45 kcal de energia por cada mol é liberada (processo exotérmico), levando o sistema a um menor patamar de energia.

Tabela 4.1. Calor de formação para as estruturas (unidade em kcal/mol).

	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] _n	doxorrubicina	DOXO@ZnBDC
Calor de formação (kcal/mol)	-2181,77	-417,50	-2615,72
Combinação	-2599,27		-2615,72
$\Delta_{\text{Interação}}H$	-16,45		

O cálculo indica que esta interação é termodinamicamente favorável, estando na magnitude de energia das forças de van der Waals. Comprovando que a ancoragem do fármaco resulta em um sistema mais estável.

4.4 – Conclusões

Foi verificado que o fármaco interage com as lamelas da MOF por meio de empilhamento π . A energia liberada (16,45 kcal/mol) justifica a interação ocorre por meio de adsorção física, proporcionando fácil ancoragem e liberação do fármaco.

Como as lamelas que constituem a MOF são flexíveis, é fácil a acomodação do fármaco. Como observado por Junior *et al.*¹⁸, 96% da

doxorubicina é adsorvidos na MOF. Assim o sistema DOXO@ZnBDC é um bom candidato a ser utilizado como carreador de fármaco em tratamentos que utilizam a doxorubicina.

Por fim, podemos em poucas palavras, afirmar que a interação entre fármaco e MOF existe, que é energeticamente favorecida, e que a interação ocorre na superfície da ZnBDC.

5

Segurança Pública (Nanorastreador fotônico)

5.1 – Introdução

Explorar em detalhes as propriedades luminescentes de MOFs ou LOFs é algo de suma importância para a aplicação destas como nanorastreadores fotônicos. Em termos destas propriedades, uma determinada estrutura pode apresentar maior ou menor atratividade para aplicação a depender de suas características estruturais.

Nestas estruturas a luminescência é gerada da mesma forma que nos complexos, sendo esse fenômeno explicado através do efeito antena (como visto em detalhes no capítulo 1). O ligante então absorve radiação na região do ultravioleta e na sequência transfere energia para o íon metálico que por fim emite

radiação eletromagnética na região do visível. Neste contexto, estruturas contendo íons lantanídeos são atrativas na construção de dispositivos que visam explorar a luminescência, uma vez que a emissão destes íons apresenta bandas de emissão finas e bem definidas. Estas propriedades permitem uma emissão com maior pureza de cor, pois a mistura de cores praticamente não existe.

Trabalhos realizados pelo grupo do Prof. Júnior demonstraram que as propriedades luminescentes de MOFs contendo íons lantanídeos como centro metálico, em conjunto com a boa estabilidade térmica, viabilizam o uso de MOFs como marcadores de resíduos de disparo de arma de fogo. Assim, tais estruturas luminescentes podem também auxiliar investigações criminais.

Desta forma, apresentaremos neste tópico os resultados do estudo teórico da investigação dos efeitos da temperatura sobre a estrutura e propriedades luminescentes da MOF EuMell 1, visando aplicação como marcador de resíduos de disparo de arma de fogo. Semelhantemente aos estudos já apresentados, este também é parte de um projeto maior. Na qual a parte experimental foi desenvolvida pela Dr.^a Raquel Milani sob orientação do prof. Dr. Severino Alves Jr. no programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da UFPE, e contou com a síntese, caracterização, avaliação térmica e luminescente. Dessa colaboração com o nosso grupo de pesquisa foi publicado um artigo intitulado *Improving the quantum efficiency of the lanthanide-organic framework [Eu₂(MELL)(H₂O)₆] by heating: A simple strategy to produce efficient luminescent devices* no *Journal of Luminescence*, em 2017(contido no Apêndice 3).

5.2 – Metodologia

Neste estudo foi possível avaliar as propriedades luminescentes da MOF [Eu₂(MELL)_n(H₂O)₆] e o comportamento das propriedades luminescentes frente à mudança de temperatura. O foco deu-se na aplicação desta MOF como um possível nanorastreador fotônico de resíduos de arma de fogo. Atualmente tem-se conhecimento da EuMell com grupo espacial P112/m, denominada EuMell 1, e da

EuMell com grupo espacial P21n, denominada EuMell 2 que está depositada no CCDC com o número de deposição 721859¹⁰⁴. Como nesse trabalho iremos expor resultados apenas para a EuMell 1, passaremos a chama-la daqui em diante apenas por EuMell.

Inicialmente a estrutura foi submetida ao cálculo da energia de estado fundamental utilizando os métodos semiempíricos: AM1, PM3, PM6, PM7 e RM1. Contudo, nestes cálculos o íon Eu^{3+} foi descrito utilizando o modelo *Sparkle*¹⁰⁵. O sistema também foi calculado utilizando nosso novo modelo semiempírico RM1, o qual foi parametrizado considerando orbitais do tipo s, p e d para íons lantanídeos trivalentes⁶⁸. Os cálculos também foram realizados em fase sólida. Em todos esses cálculos foi necessária a duplicação da estrutura na direção do parâmetro de rede *b*. Isso foi feito para que em seu arquivo de entrada a dimensão da MOF estivesse dentro da dimensão recomendada pelo MOPAC2012⁵⁶. O procedimento descrito anteriormente, bem como o procedimento de retirada de moléculas de água, foram realizados no programa GaussView versão 4.1¹⁰².

As palavras chaves utilizadas no MOPAC2012 para as otimizações da MOF 2D foram: MERS=(1, 2, 1) (número de células unitárias fundamentais igual a 2), GNORM=1 (o cálculo é encerrado quando o gradiente de normalização for menor que 1), DDMIN=0.0 (o cálculo tolera distâncias interatômicas até 0.0 Angstroms), SPARKLE (uso do modelo Sparkle para descrever o íon Eu^{3+}).

Os cálculos de RMSD, utilizados para comparar qual dos métodos fornece resultados mais exatos frente aos dados cristalográficos do sistema, foram realizados com o programa VMD¹⁰³.

Para a simulação da estrutura a 150°C foi realizada a remoção de uma molécula de água em cada poliedro de coordenação, de modo que a água escolhida foi a que possuía a maior distância de ligação (ligação mais fraca), e este processo foi feito no programa GaussView versão 4.1¹⁰².

De posse da estrutura otimizada, o cálculo das energias dos estados excitados (singleto e tripleto) foram executados. Para tanto, o método de interação

de configuração com excitações simples (INDO/S-CIS), implementado no programa ORCA⁸⁹, foi utilizado.

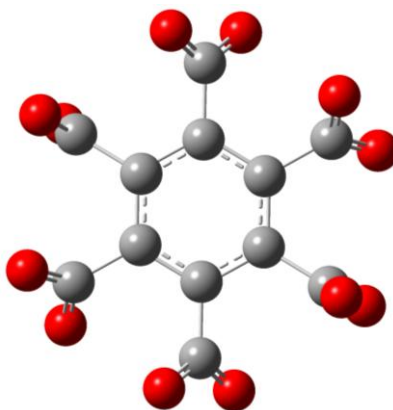
O passo seguinte foi o cálculo das propriedades luminescentes do sistema, sendo obtidos: Ω_λ (parâmetros de intensidade), A_{rad} (taxa de transferência radiativa), A_{nrad} (taxa de transferência não radiativa), η (eficiência quântica), e q (rendimento quântico). Todas estas propriedades foram calculadas utilizando o programa LUMPAC⁹⁹.

A metodologia que descreve em detalhes a obtenção dos dados experimentais que constam nesta tese, tais que tiveram relevância ao estudo teórico está contida no artigo número três do apêndice 3.

5.3 – Resultados e discussão

Para discorrermos sobre o estudo de aplicação da MOF EuMell como um nanorastreador fotônico, inicialmente devemos conhecer a estrutura desta MOF. A estrutura possui Eu^{3+} como centro metálico, sendo a subunidade orgânica constituída pelo ácido melítico (ácido benzeno hexacarboxílico), no qual todos os seus grupos carboxílicos estão desprotonados.

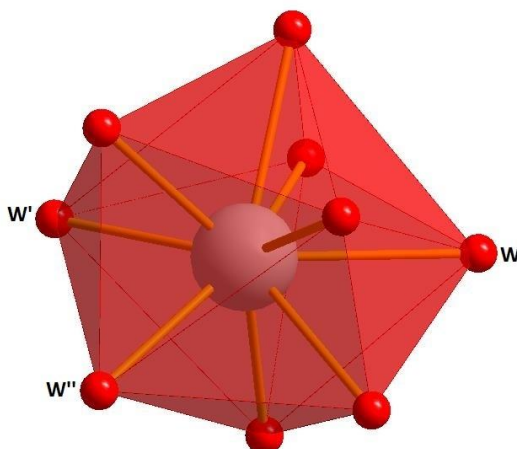
Figura 5.1. Estrutura do ácido melítico desprotonada retirada da estrutura cristalográfica da EuMell.



A estrutura do ácido melítico desprotonado pode ser observada na Figura 5.1, a qual foi retirada da estrutura cristalográfica da EuMell. Ou seja, essa é a disposição espacial que o ácido melítico toma quando a MOF é formada.

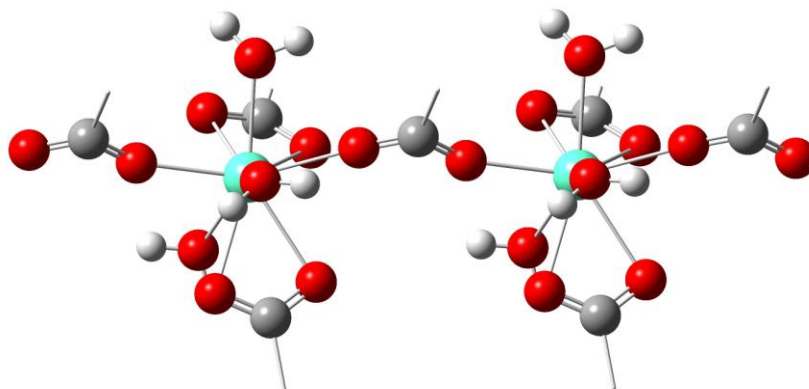
Na estrutura da EuMell além do ácido melítico estão presentes moléculas de água e íons Eu^{3+} . Os poliedros de coordenação contidos na MOF são formados pelo íon Eu^{3+} como centro metálico, pelos átomos de oxigênio do ligante ácido melítico e também pelos oxigênios de três moléculas de água, resultando em um número de coordenação igual a 9, como pode ser observado na Figura 5.2.

Figura 5.2. Estrutura do poliedro de coordenação da EuMell, no qual W, W' e W'' são os oxigênios das águas de coordenação.



Os oxigênios carboxílicos se coordenam de duas maneiras para formar a estrutura da EuMell (Figura 5.3). Uma delas é uma coordenação bidentada na qual os dois átomos de oxigênio do mesmo grupo carboxílico interagem com o mesmo átomo de Eu^{3+} . A outra forma é por meio de uma coordenação monodentada que ocorre quando cada um dos dois oxigênios do mesmo grupo carboxílico interage com európios distintos. Os grupos carboxílicos que se coordenam da forma monodentada vão unindo poliedros distintos ao longo de toda a estrutura da EuMell.

Figura 5.3. Fragmento da EuMell. Exemplificando a coordenação monodentada, bidentada que formam a união de poliedros ao longo da MOF.



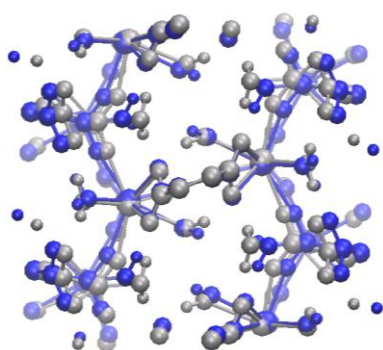
De posse dos dados cristalográficos da MOF EuMell foi possível avaliar os métodos semiempíricos para que pudéssemos validar os resultados do capítulo 3, que demonstraram a maior exatidão para aquelas estruturas calculadas com o Sparkle/PM3. Através da Tabela 5.1 é possível observar que em termos do RMSD, o Sparkle/AM1 e o Sparkle/PM3 com erro de 0,5150 e 0,5104 Å, respectivamente, foram os métodos que proporcionaram os melhores resultados referentes à descrição estrutural da MOF. Entretanto, vale ressaltar que os demais métodos também proporcionaram ótimos resultados.

Tabela 5.1. Valores de RMSD e parâmetros de rede para a estrutura cristalográfica e a calculada com os diferentes métodos avaliados.

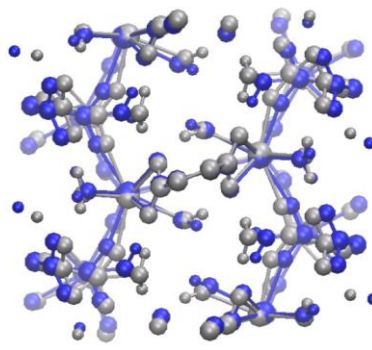
Estrutura	RMSD	Parâmetros de Rede						Volume (Å ³)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
Cristalográfica	-	13,436	6,625	10,142	90,00	90,00	90,00	902,75
Sparkle/AM1	0,5150	14,435	6,392	9,659	90,00	89,99	89,96	891,22
Sparkle/PM3	0,5104	14,708	6,527	9,772	90,01	90,01	90,29	938,05
Sparkle/PM6	0,5626	13,832	6,244	9,737	90,00	89,97	90,20	840,95
Sparkle/PM7	0,6171	14,841	6,439	10,274	88,23	89,56	90,88	981,24
Sparkle/RM1	0,7068	14,908	6,619	9,936	87,02	90,21	90,08	979,04
RM1	0,7106	14,809	6,588	10,207	90,00	90,00	89,92	995,84

De modo a proporcionar uma melhor noção espacial, acerca das distorções que as estruturas calculadas apresentam quando comparada com a estrutura cristalográfica, foram realizadas as sobreposições para as estruturas e os correspondentes valores de RMSD estão apresentados nas Figuras 5.4 de a) a f). Das Figuras 5.4 de a) a f) é possível notar a boa concordância entre a estrutura cristalográfica e a calculada com o modelo Sparkle/PM3. Como esse método também se destacou no estudo de avaliação da capacidade de predição estrutural de LOFs (capítulo 3), o Sparkle/PM3 foi escolhido para a realização das próximas etapas deste estudo.

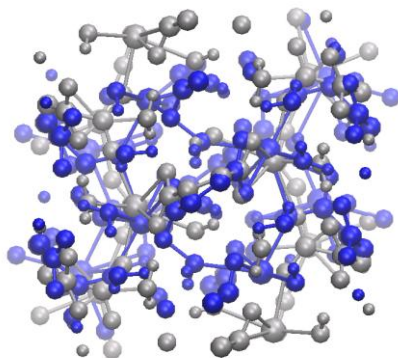
Figura 5.4. Sobreposição da estrutura cristalográfica da MOF EuMell (cinza) com as calculadas (azul) com os diferentes métodos semiempíricos.



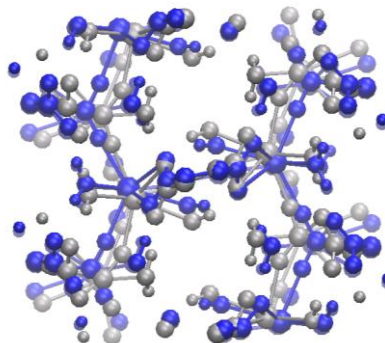
a) Sparkle/AM1 (RMSD = 0,5150 Å)



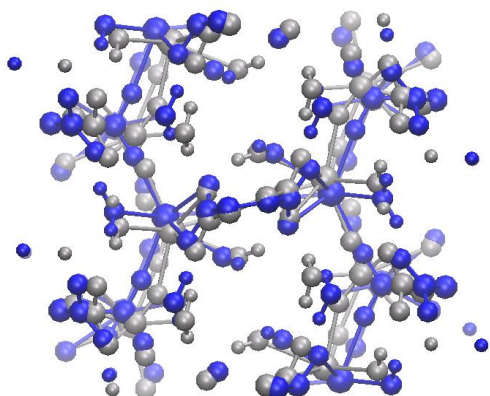
b) Sparkle/PM3 (RMSD = 0,5104 Å)



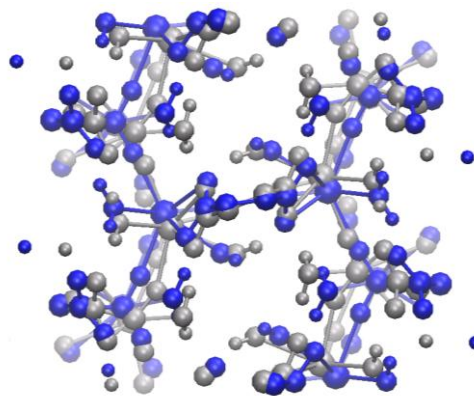
b) Sparkle/PM6 (RMSD = 0,5626 Å)



d) Sparkle/PM7 (RMSD = 0,6171 Å)



e) Sparkle/RM1 (RMSD = 0,7068 Å)

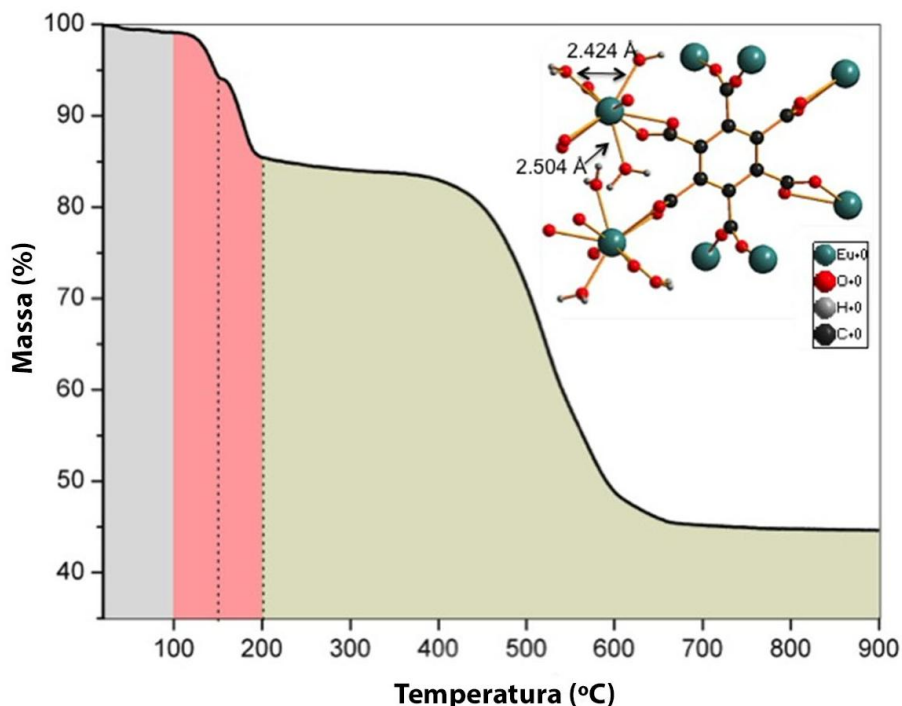


f) RM1 (RMSD = 0,7106 Å)

Agora iremos expor dados obtidos experimentalmente por meio de análise termogravimétrica (TGA) realizada pelo grupo do Prof. Júnior (UFPE)¹⁰⁶, tais que foram de fundamental importância para as análises que serão abordadas. A análise termogravimétrica dá indícios de como a estrutura se comporta quando é submetida ao aquecimento, visando à aplicação da MOF como marcador de resíduos de tiro. Os resultados da análise termogravimétrica podem ser observados na Figura 5.5, onde é possível observar que na região cinza (de 25 a 100°C) ocorre uma pequena perda de massa, que acontece devido à remoção de água adsorvida na superfície da EuMell.

Na região de 100 a 200°C ocorrem dois processos de perda de massa. O primeiro processo acontece entre 100 e 150°C, já o segundo processo é mais acentuado e ocorre aproximadamente entre 150 e 200°C. Na região de 100 a 150°C ocorre a perda de massa provocada pela remoção de uma molécula de água de coordenação em cada poliedro de coordenação. Já na região de 150 a 200°C essa perda de massa é de maior magnitude e está associada a remoção das duas águas de coordenação restantes em cada poliedro da MOF.

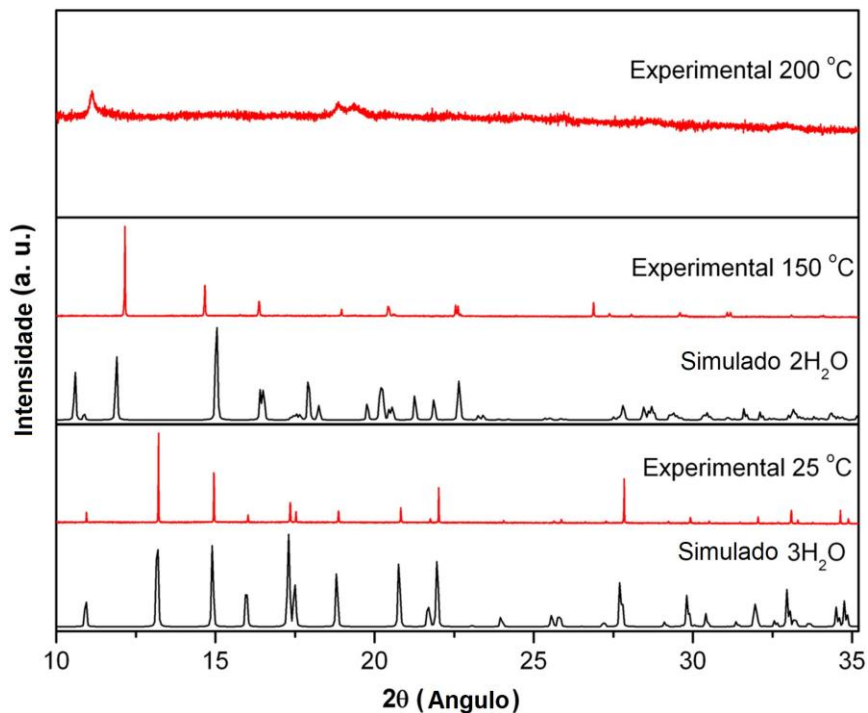
Figura 5.5. Curva de perda de massa (análise termogravimétrica), na qual a região entre 25-100°C representa a remoção de água adsorvida na superfície, a região entre 100-200°C representa a remoção das águas coordenadas e a região entre 200-900°C representa a decomposição da MOF.



Por fim, na região compreendida entre 200 a 900°C ocorre a decomposição da subunidade orgânica, sendo que a 200°C a estrutura começa a perder as suas propriedades cristalinas, tornando-se um material amorfo. Com base nos dados obtidos por análise termogravimétrica é possível constatar que a 150°C ocorre a remoção de água de coordenação.

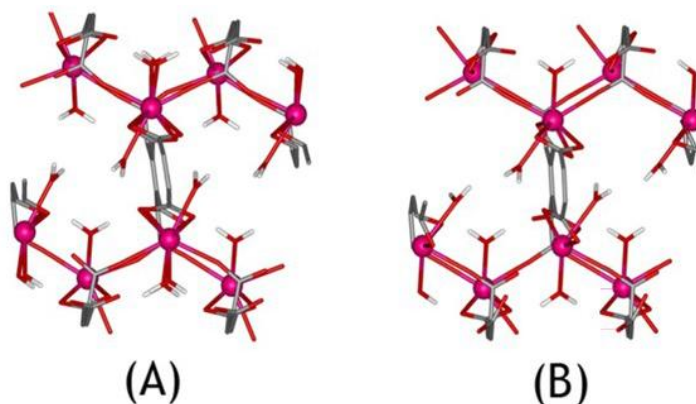
Dados obtidos por difração de Raios X (DRX) pelo grupo do Prof. Júnior (UFPE)¹⁰⁶, apresentados na Figura 5.6, demonstram que a estrutura se mantém cristalina a 150°C, e para a obtenção deste dado a amostra foi aquecida até a temperatura desejada, deixada por 10 minutos a temperatura ambiente, e em seguida foi levada ao equipamento. A partir dos resultados, viu-se que é possível simular a estrutura a 25° e 150° Celsius utilizando cálculos com condições de contorno, uma vez que a 200°C o material passa a ser amorfo.

Figura 5.6. Difratograma de Raios X experimentais e simulados a partir da estrutura calculada. Dados para temperaturas de 25, 150 e 200°C.



A simulação da estrutura a 150°C mostrou que ao perder uma molécula de água de coordenação, o tamanho do poro aumenta, ocasionado pela nova acomodação do poliedro de coordenação que passou a ter número de coordenação igual a 8 e pela perda das ligações de hidrogênio, que as moléculas de água que foram retiradas realizavam com oxigênios carboxílicos.

Figura 5.7. (A) Estrutura a 25°C, (B) estrutura a 150°C, ambas calculadas com o modelo Sparkle/PM3.



Neste momento iremos abordar os resultados obtidos para o estudo espectroscópico realizado com a EuMell em 25 e com a estrutura a 150°C proposta por nós, bem como a análise da possível aplicação da MOF como nanorastreador fotônico. Esse estudo investigou de forma teórica a variação das propriedades luminescentes frente a mudanças de temperatura, pois dados luminescentes obtidos experimentalmente pelo grupo do Prof. Júnior demonstraram que havia mudança nas propriedades luminescentes.

Na Tabela 5.2 estão presentes os resultados experimentais e os obtidos a partir da simulação computacional com o LUMPAC. As propriedades espectroscópicas apresentadas na Tabela 5.2 são os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , A_{rad} , A_{nrad} , tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para as temperaturas de 25, 150 e 200°C. Os dados experimentais foram obtidos pelo grupo do professor Júnior, no qual realizou as medidas 15 minutos após a estabilização da temperatura.

Tabela 5.2. Valores experimentais e teóricos dos parâmetros Ω_λ , decaimento radiativo (A_{rad}), decaimento não radiativo (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) em diferentes temperaturas (25, 150 e 200°C).

	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
25°C								
Experimental	13,69	3,47	-	554,0	3701,3	0,2	13,0	8,7
Sparkle/PM3	13,69	3,47	0,12	515,6	3832,3	-	11,9	11,6
150°C								
Experimental	16,43	3,34	-	645,9	2802,4	0,3	18,7	-
Sparkle/PM3	16,44	3,33	0,34	596,5	2851,7	-	17,3	17,1
200°C								
Experimental	12,95	3,89	-	549,2	4450,8	0,2	11,0	-
*25°C								
Experimental	13,28	3,73	-	553,0	2672,8	0,3	17,1	9,3

*Após o resfriamento da estrutura.

Ainda da tabela 5.2, é possível observar que o aumento da temperatura resultou em um aumento no valor do Ω_2 . Isso indica que houve um aumento na polarizabilidade da ligação entre os oxigênios dos ligantes e o íon Eu^{3+} . Para a temperatura de 200°C o valor de Ω_2 diminuiu, indicando redução da polarizabilidade da ligação e uma consequente diminuição da rigidez do poliedro.

É possível notar também que ao passar de 25 para 150°C o valor do rendimento quântico de emissão apresentou um acréscimo 30%. Devido à redução da supressão de energia provocada por moléculas de água coordenadas, a taxa de emissão não radiativa diminuiu, resultando em maiores valores de eficiência e rendimento quântico.

Na Tabela 5.3 é possível verificar que o aumento de temperatura contribui para a redução das taxas de retrotransferência de energia dos canais de transferência de energia Tripleto $\rightarrow {}^5\text{D}_1$ e Tripleto $\rightarrow {}^5\text{D}_0$.

Tabela 5.3. Taxas de transferência (W_{ET}) e retrotransferência (W_{BT}) de energia calculadas com o LUMPAC em diferentes temperaturas (25, 150 e 200°C).

Temperatura (°C)	Singleto $\rightarrow {}^5\text{D}_4$ (s ⁻¹)		Tripleto $\rightarrow {}^5\text{D}_1$ (s ⁻¹)		Tripleto $\rightarrow {}^5\text{D}_0$ (s ⁻¹)	
	W_{ET}	W_{BT}	W_{ET}	W_{BT}	W_{ET}	W_{BT}
25	$1,7 \times 10^1$	0,0	$1,0 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^9$	$1,5 \times 10^{10}$	$5,8 \times 10^5$
150	$2,1 \times 10^1$	0,0	$1,1 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^8$	$1,4 \times 10^{10}$	$1,7 \times 10^4$

5.4 – Conclusões

As simulações computacionais permitiram a obtenção das estruturas a 25 e 150° C da LOF EuMell através do modelo Sparkle/PM3, sendo este o que descreveu melhor a estrutura cristalográfica da rede metalorgânica estudada.

O estudo do efeito da variação de temperatura sobre as propriedades luminescentes mostrou que o aumento da temperatura promove o aumento da eficiência e do rendimento quântico de emissão. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a LOF estudada ainda possuía eficiência e rendimentos quânticos maiores. Dessa forma, EuMell é uma forte candidata a aplicação como marcado de resíduo de disparo de arma de fogo, uma vez que apresenta boa estabilidade térmica com conservação das propriedades luminescente.

Os resultados teóricos obtidos apresentaram boa concordância com os valores experimentais. Consequentemente, abre-se uma série de possibilidades de estudar outros sistemas, quando detalhes estruturais não estiverem disponíveis.

6

Aplicação de MOFs em energia: Estudo teórico da adsorção de gás hidrogênio e metano na IRMOF-8 dopada com o Al, visando aplicação em energia.

6.1 – Introdução

O gás liquefeito de petróleo (GLP) e o gás natural (GN) são fontes energéticas comumente utilizadas em residências e veículos automotores. Nestas aplicações o GLP pode ser liquefeito em temperatura ambiente. Já o GN não, tendo estes gases condições de armazenamento bem diferentes. Em relação ao armazenamento de GN, elevadas pressões são necessárias para que uma quantidade considerável de gás seja estocada, gerando grandes riscos de explosão.

Ao se trabalhar com metano, que é o principal constituinte do gás natural (cerca de 90%), há certa dificuldade em armazená-lo. A razão é que a sua temperatura e pressão crítica são de -83°C e 46 atm, respectivamente. Dessa forma, somente abaixo da temperatura crítica o metano pode estar no estado

líquido, caso a pressão seja maior que 49 atm. Deste modo, à temperatura ambiente não é possível liquefazer o metano, podendo armazenar apenas pequenas quantidades deste gás.

Botijões de gás (GLP) utilizados em residências, pesando cerca de 13kg possuem propano e butano liquefeito, sendo a máxima pressão que o recipiente suporta em torno de 15 atm. Para armazenamento de metano visando à utilização em veículos, geralmente é utilizado recipiente de aproximadamente 100 litros e que suportam pressões de até 220 atm. Armazenamento sob altas pressões trazem consigo um forte risco de explosão, sendo de grande importância contribuições que levem a um maior armazenamento sob baixa pressão.

Muito antes das células combustíveis utilizadas em veículos automotores explorarem a reação entre hidrogênio e oxigênio na geração de energia limpa (uma vez que água é o produto desta reação), o gás hidrogênio já tinha um papel importante entre os meios de transporte. Descrito inicialmente por Paracelso, e mais tarde batizado por Antoine Lavoisier, o hidrogênio era utilizado em balões (como os de Jacques Charles) e em seguida em dirigíveis (como os do conde alemão Ferdinand Von Zeppelin)¹⁰⁷.

Os dirigíveis eram uma espécie de grande balão contendo gás hidrogênio e a sua propulsão era proveniente de motor a combustão por gasolina ou diesel. Por muitos anos foram considerados seguros até que em 6 de maio 1937 o dirigível Hindenburg foi consumido em pleno voo pelas violentas chamas da combustão do gás hidrogênio. Este acidente deixou 35 vítimas fatais, sendo o pior acidente (até então) filmado e transmitido ao vivo pela rádio e televisão. Após esse episódio o gás hélio passou a ser gradativamente utilizado no lugar do gás hidrogênio.

Para utilização em veículos automotores, nos dias atuais, o gás hidrogênio (pressão e temperatura crítica de 12,8 atm e -240°C respectivamente) é armazenado sob alta pressão em cilindros, que resistem a aproximadamente 700 atm. E esse fato afeta economicamente a utilização de hidrogênio, pois dificulta o seu transporte e armazenamento, diferentes dos gases liquefeitos.

Formas de armazenar gases não liquefeitos com maior segurança é algo importante neste contexto. Uma forma de viabilizar que uma mesma quantidade

de gás seja armazenada sob pressões menores é com o uso de materiais que possam adsorver fisicamente estes gases. Neste âmbito, as MOFs vêm ganhando destaque devido a sua grande área superficial e porosidade, que pode possibilitar melhorias no armazenamento de gás¹⁰⁸.

O tipo de adsorção no qual o armazenamento de gás é favorecido é a adsorção química, que proporciona fácil armazenamento e fácil liberação, mas a adsorção pode ser física ou química. Como já foi visto, a adsorção física ocorre a partir de forças intermoleculares fracas como as forças de van der Waals, já na adsorção química as forças envolvidas são muito mais fortes. O que define a ocorrência de uma ou outra, entre outros fatores, é o tipo de adsorvente (substrato – fase sólida) e adsorbato (gás ou líquido – fase fluida), que a partir de suas afinidades vão ditar o grau de interação de ambas.

Visto isso, neste tópico serão apresentados os resultados do estudo dos efeitos da dopagem dos anéis aromáticos da IRMOF-8 com átomos de alumínio, sobre a capacidade de adsorção de metano e hidrogênio. A dopagem será feita na subunidade orgânica, pois configura um ponto de adsorção deficiente quando comparado com a subunidade inorgânica, que demonstra grande afinidade com diversos gases¹⁰⁹. A ideia para a realização deste estudo surgiu a partir da análise dos trabalhos de Dixit³⁵, Lotfi³⁶ e de Venkataramanan¹⁰⁹, os quais realizaram dopagens nos anéis aromáticos da MOF-5 e estudaram a interação com hidrogênio, e destes o alumínio foi eleito como um bom dopante, entretanto, não foi exposto dados referentes a isotermas de adsorção que podem justificar a realização desta dopagem frente ao aumento no grau de armazenamento de gás.

Dentro deste âmbito, também será avaliado o poder de predição estrutural dos métodos semiempíricos, em comparação com os resultados obtidos a partir de cálculos DFT utilizando o funcional PBE com as funções de base SVZ e DZVP.

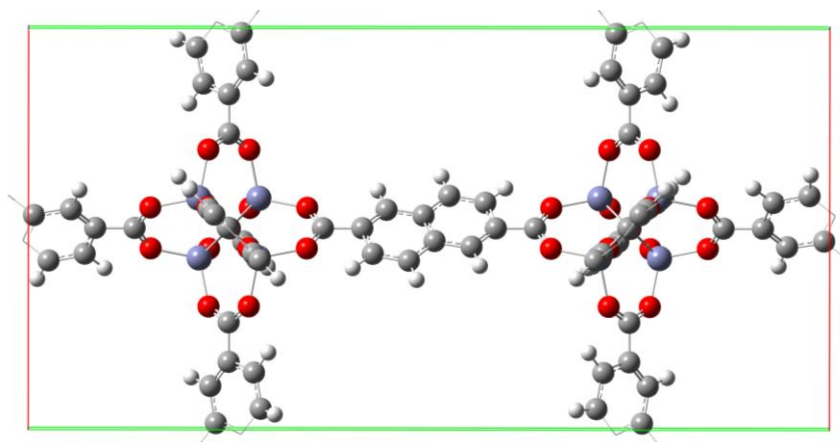
6.2 – Metodologia

No artigo publicado em 2015 por nosso grupo de pesquisa⁹², concluiu-se que dentre os métodos semiempíricos mais utilizados, o método PM6 e PM7 são os mais indicados para uma boa descrição estrutural de MOFs contendo zinco como centro metálico. Contudo, como átomos de alumínio serão incluídos, foi preciso avaliar o seu efeito sobre a estrutura da MOF. Assim, inicialmente comparamos a capacidade de descrição estrutural dos métodos semiempíricos AM1, PM3, PM6 e PM7 e do DFT com o funcional PBE e duas diferentes bases, frente à descrição estrutural da IRMOF-8. Só depois, a estrutura dopada foi investigada quanto ao grau de interação com os gases analisados. Para isso também serão demonstrados os resultados obtidos com uso de correções de dispersão disponíveis para o PM6 (PM6-DH+, PM6-DH2 e PM6-D3), uma vez que será necessário descrever as interações entre moléculas e a MOF (ligações fracas). Como já mencionado, trabalharemos com adsorção de hidrogênio que são governadas por interações fracas como dipolo-induzido.

Os cálculos utilizando os métodos semiempíricos foram realizados no programa MOPAC2016. Para os cálculos DFT utilizou-se o método híbrido de gaussianas e ondas planas (GPW), o qual está implementado no módulo QUICKSTEP do programa CP2K¹¹⁰. O funcional de correlação e troca utilizado foi o Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁴⁸ com o conjunto de funções de base SVZ e DZVP para os elétrons de valência, e pseudopotencial GTH para os elétrons de caroço.

A célula unitária da IRMOF-8 contém 568 átomos e nesta a dimensão é suficiente para descrever um poro em sua magnitude. É sabido que uma estrutura com grande número de átomos é inviável de ser calculada com DFT. Assim, para viabilizar a aplicação do DFT foi gerado com auxílio do GaussView uma das possíveis células primitivas da IRMOF-8, a qual contém 142 átomos (Figura 6.1). Nesta célula primitiva a cavidade é apenas montada como uma imagem recíproca. No entanto depois de calculada, basta duplicar a estrutura em *a* e *c* para gerar a célula unitária contendo 568 átomos, e o poro será descrito em termos de átomos reais.

Figura 6.1. Célula primitiva da IRMOF-8 gerada no programa GaussView¹⁰².



A partir das células primitivas calculadas foram geradas as células unitárias (568 átomos) a fim de avaliar por meio da obtenção de isotermas de adsorção se a dopagem com alumínio melhora a capacidade da MOF em adsorver gás hidrogênio e gás metano. As isotermas de adsorção foram obtidas com o programa RASPA¹¹¹, via método Monte Carlo Grã-Canônico de modo a explorar e obter dados referentes à adsorção física que pode ocorrer entre a estrutura e o gás. Para isso, foram utilizados 50.000 ciclos para cada pressão mantendo a temperatura constante em 298 K. Em algumas análises, a pressão é que foi mantida fixa, enquanto que a temperatura sofreu variação.

Para a realização dos cálculos de Monte Carlo Grã-Canônico visando à obtenção das isotermas de adsorção em excesso, é necessário o fornecimento da fração média de hélio (*helium void fraction*). Com o fornecimento deste dado, que foi obtido usando o programa RASPA, a isoterma em excesso para cada gás analisado pode ser obtida. A isoterma em excesso descreve a relação direta com a quantidade de moléculas adsorvidas na MOF, excluindo as moléculas que estariam naturalmente no poro caso às forças atrativas e repulsivas fossem iguais à zero.

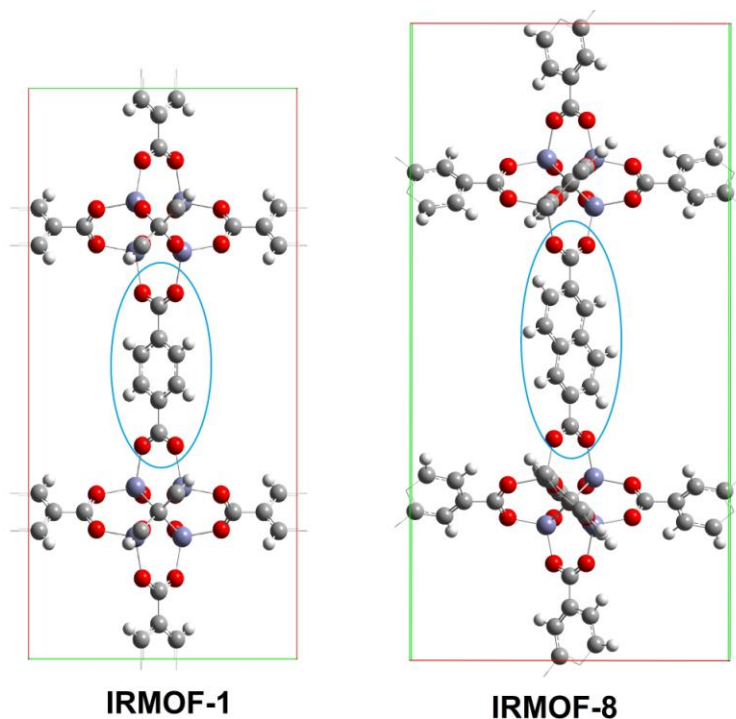
A descrição da interação entre gás-gás e gás-MOF foi realizada a partir da utilização do potencial de Lennard-Jones com o campo de força GenericMOFs¹¹¹ (contido no programa RASPA) utilizado para a descrição de MOFs, já para o gás foi utilizado o campo de força TraPPE¹¹².

6.3 – Resultados e discussão

A MOF utilizada neste estudo é a IRMOF-8, a qual difere da IRMOF-1 apenas na sua subunidade orgânica, conforme ilustrado na Figura 6.2. A IRMOF-8 possui dois anéis aromáticos unidos como no naftaleno. Como esta subunidade orgânica é mais longa, o poro e a área superficial da IRMOF-8 são maiores que a da IRMOF-1. O poro da IRMOF-8 possui cavidade com aproximadamente 1,16 e 1,65 nm, configurando o material como microporoso. Segundo a IUPAC¹ um material microporoso é capaz de adsorver facilmente um determinado gás em uma temperatura maior que a temperatura crítica do gás.

Devido o material ser microporoso, é esperado que as isotermas de adsorção obtidas para a MOF pura e dopada tenham o formato característico de isotermas de adsorção do tipo I (Figura 1.6).

Figura 6.2. Célula primitiva da IRMOF-1 e da IRMOF-8 com destaque para a subunidade orgânica de ambas as MOFs.



Após o cálculo da IRMOF-8 com os diferentes métodos, foram obtidos os valores de RMSD, os quais estão apresentados na Tabela 6.1. Os resultados mostram que a estrutura obtida com DFT/PBE utilizando a base DZVP foi a que proporcionou o menor valor de erro RMSD. Dentre os métodos semiempíricos avaliados o método PM6 foi o que proporcionou o menor valor de erro, seguido de perto pelo PM3.

Ao adicionar a função de dispersão ao cálculo utilizando o método semiempírico PM6 constatou-se que os valores de erros aumentaram com o PM6-DH+ e o PM6-DH2 apresentando aumento de 94,15%. O PM6-D3 gerou um aumento de 29,70%, sendo muito menor quando comparado aos anteriores. Com isso, para a descrição das interações por meio de curva de energia potencial, cuja inclusão de forças de dispersão melhora os resultados, a aplicação do PM6-D3 surge como melhor opção.

Tabela 6.1. Valores de RMSD resultantes das estruturas calculadas com os diferentes métodos, bem como os seus respectivos valores de tempo computacional e quantidade de *cores* utilizada em cada cálculo.

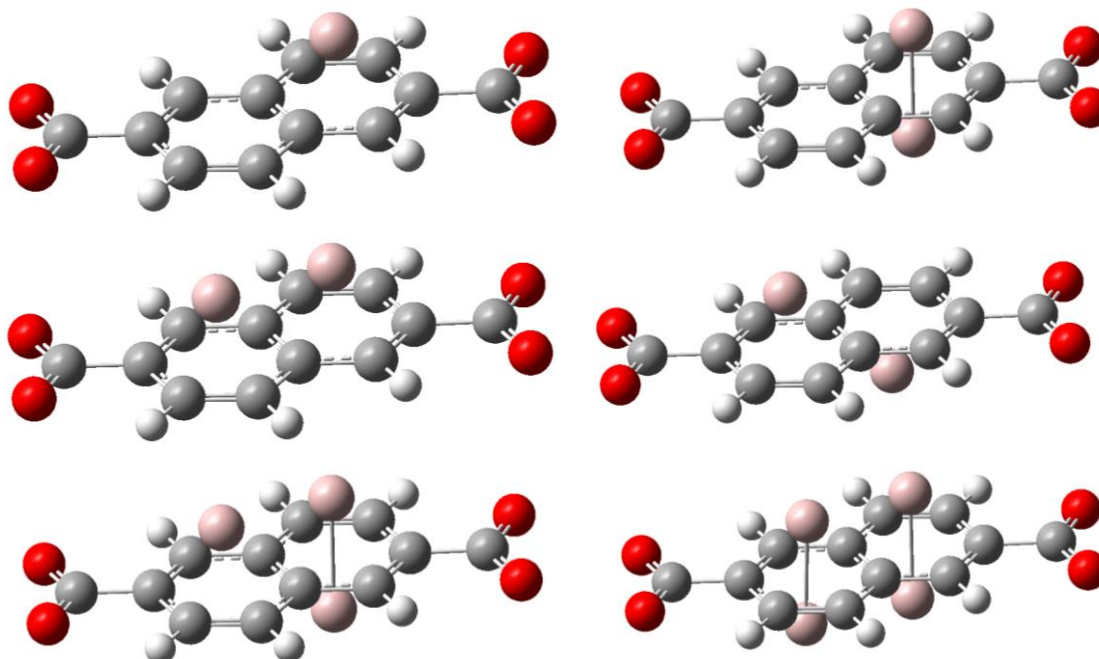
RMSD (Å)		Informações do cálculo	
Método	Célula Primitiva	Tempo computacional (minutos)	Nº cores
PBE (SZV)	0,4184	114035 (≈2,6 meses)*	40
PBE (DZVP)	0,2626	161530 (≈3,7 meses)*	40
AM1	0,6022	30	4
PM3	0,5100	26	4
PM6	0,5024	33	4
PM6-DH+	0,9754	48	4
PM6-DH2	0,9754	48	4
PM6-D3	0,6517	35	4
PM7	0,7958	24	4

*Valor estimado através do tempo real médio de cada ciclo registrado no CP2K e o tempo computacional médio por ciclo utilizando 40 processadores.

O cálculo com DFT/PBE com a base DZVP demandou um tempo computacional de aproximadamente 3,7 meses para ser calculado no supercomputador do Laboratório de Computação de Alto Desempenho (LCAD/UFS) com a utilização de 40 *cores* (processador Intel Xeon Ten-core com 2 sockets de 20 *cores* de 2,20 GHz). Já os métodos PM6-DH+ e PM6-DH2, utilizando apenas 4 *cores* de um notebook pessoal com processador Intel Core-i3 de 2,40 GHz, levou apenas 48 minutos para realizar o cálculo. Como fragmento calculado possui 142 átomos, é recomendada a utilização de métodos semiempíricos para o estudo da célula unitária ou de fragmentos ainda maiores.

Ao realizar a dopagem da IRMOF-8 com átomos de alumínio, uma das possibilidades de interação ocorre quando o metal com carga zero é colocado na face do anel aromático da MOF, ocorrendo à interação entre ambos, semelhante à interação que ocorre no ferroceno. Assim, podemos ter na IRMOF-8 a dopagem em dois anéis em cada face, resultando em até quatro átomos de alumínio por subunidade orgânica. Na Figura 6.3 estão ilustradas todas as possibilidades de dopagem dos anéis aromáticos da IRMOF-8.

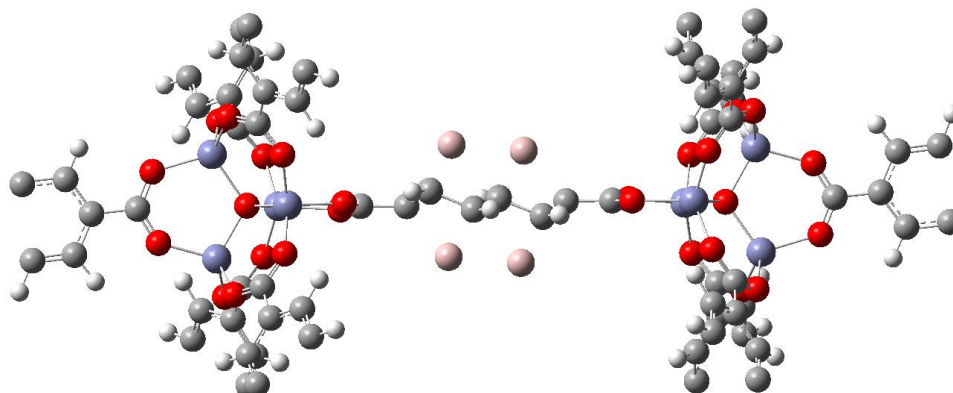
Figura 6.3. Ilustração das seis possibilidades de dopagem na subunidade orgânica da IRMOF-8.



A partir do cálculo das geometrias de equilíbrio para a IRMOF-8 dopada com diferentes quantidades de íon alumínio, foi verificado que a dopagem com dois átomos (no mesmo anel) e com quatro átomos de alumínio são as mais estáveis energeticamente. Esta última configuração é a que gera uma maior estabilidade ao sistema. Nos estudos adiante adotaremos a estrutura com quatro átomos de alumínio como padrão.

Na Figura 6.4 é possível observar o arranjo geométrico de menor energia quando quatro átomos de alumínio dopam as faces dos anéis. Nota-se que os dois anéis deixaram de ser planar e se rearranjaram em conformação semelhante à conformação cadeira do cicloexano.

Figura 6.4. Dopagem com quatro átomos de alumínio nos anéis aromáticos da IRMOF-8. Estrutura de equilíbrio calculada em fase sólida com PBE/DZVP.



Na Tabela 6.2 é possível analisar valores de distância entre dois átomos de alumínio. Estas distâncias são parâmetros estruturais intrínsecos para a descrição da dopagem feita pelos diferentes métodos utilizados. É possível constatar que o método semiempírico que mais se aproximou dos resultados obtidos com PBE/DZVP foi o PM3, e o AM1. Os métodos PM6 (pior) e PM7 distanciaram consideravelmente dos resultados obtidos com o PBE/DZVP.

Tabela 6.2. Valores de distância em angstroms para átomos de alumínio das estruturas calculadas com os diferentes métodos. Valores em parênteses dizem respeito ao distancia frente aos valores obtidos com DFT/DZVP.

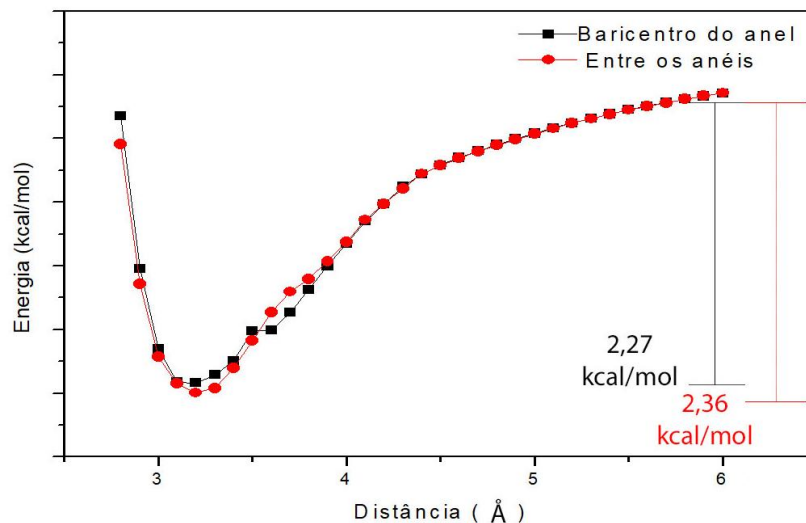
Método	Valores de distância	
	Anéis diferentes	Mesmo anél
DZVP	2,6657	3,5822
SZV	2,6990 (1,25%)	3,9030 (8,96%)
AM1	2,6102 (2,08%)	4,1265 (13,94%)
PM3	2,4986 (6,27%)	4,0771 (11,99%)
PM6	4,0724 (52,77%)	4,2817 (17,16%)
PM7	2,5884 (2,90%)	4,1660 (13,63%)

Até agora foi visto que a interação entre o átomo de alumínio e o anel é favorável, pois a estrutura de mínimo calculada contava com a dopagem localizada no anel, mesmo o alumínio estando livre para buscar o melhor ponto de ancoragem, ou simplesmente não interagir com átomo algum. Entretanto, os átomos de alumínio estão levemente deslocados em direção a três átomos de carbono que estão posicionados próximos ao grupo carboxilato, estando de acordo com o obtido por Dixit *et al.* para a dopagem da IRMOF-1 com alumínio³⁵.

Para o próximo passo de nossa investigação, deu-se início a avaliação do potencial de adsorção. Para isso, foram obtidas as curvas de energia potencial para a interação entre uma molécula de metano e a subunidade orgânica. Dois casos foram investigados: 1) quando o anel aromático não está dopado, e 2) quando o anel aromático está totalmente dopado com átomos de alumínio.

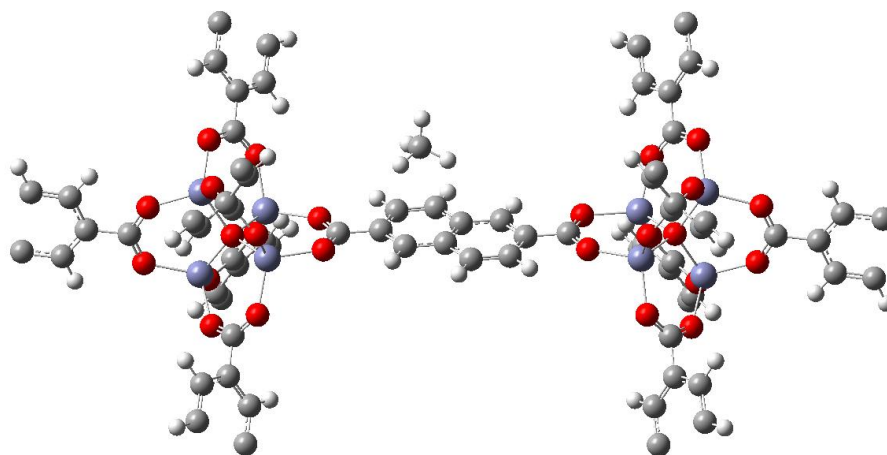
Na obtenção de curvas de energia potencial, a MOF e o alumínio foram mantidos rígidos durante o cálculo, apenas a molécula de metano ficou flexível, percorrendo uma coordenada em direção ao átomo ou átomos investigados, assim mantemos durante o cálculo a boa descrição estrutural do método PBE/DZVP. A partir desta análise foi possível constatar que para o primeiro caso (anel puro), tanto as interações no baricentro do anel quanto entre os anéis possuem estabilidade semelhante, com diferença de apenas 0,10 kcal/mol.

Figura 6.5. Curvas de energia potencial obtidas para uma molécula de CH_4 se aproximando pelo baricentro do anel e entre os anéis.

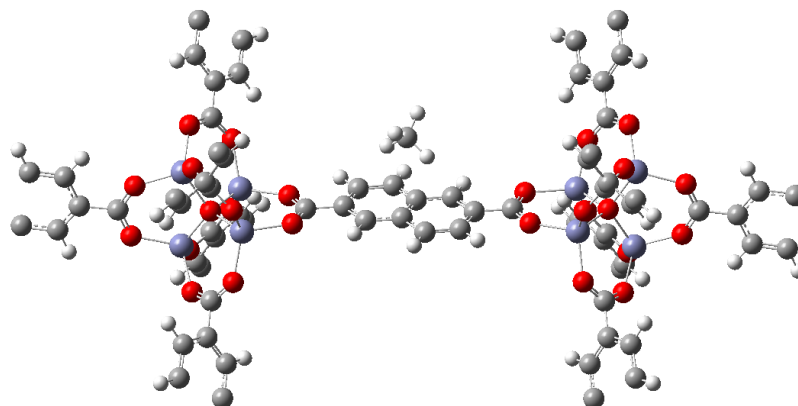


Para a aproximação da molécula de metano pelo baricentro do anel aromático, é possível constatar a partir da Figura 6.6 que no ponto de mínima energia, três átomos de hidrogênio do metano estão voltados para o anel. Já para a aproximação entre os anéis, nota-se que dois átomos de hidrogênio do metano estão voltados para o centro de cada anel, e os outros dois voltados para fora, o que gerou energia levemente mais favorável.

Figura 6.6. Ponto de mínima energia para a interação de uma molécula de CH_4 posicionada no centro do anel (a) e entre os dois anéis aromáticos (b).



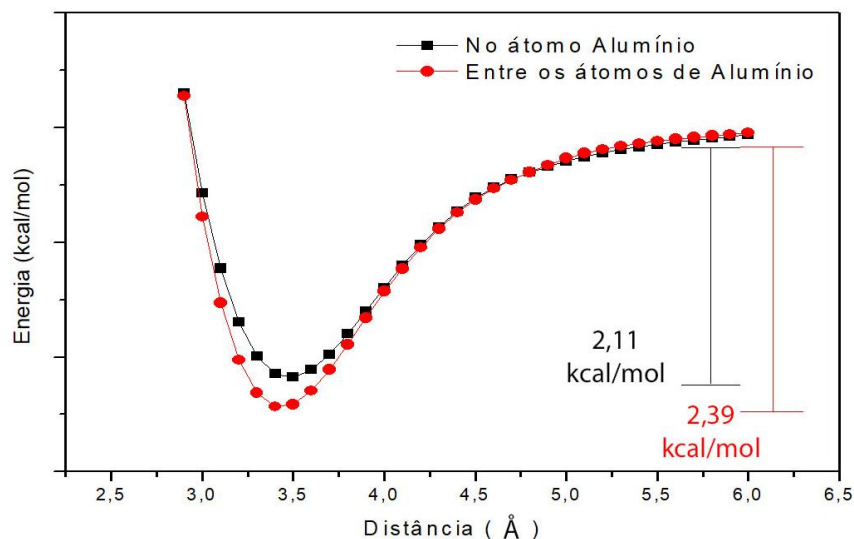
a)



b)

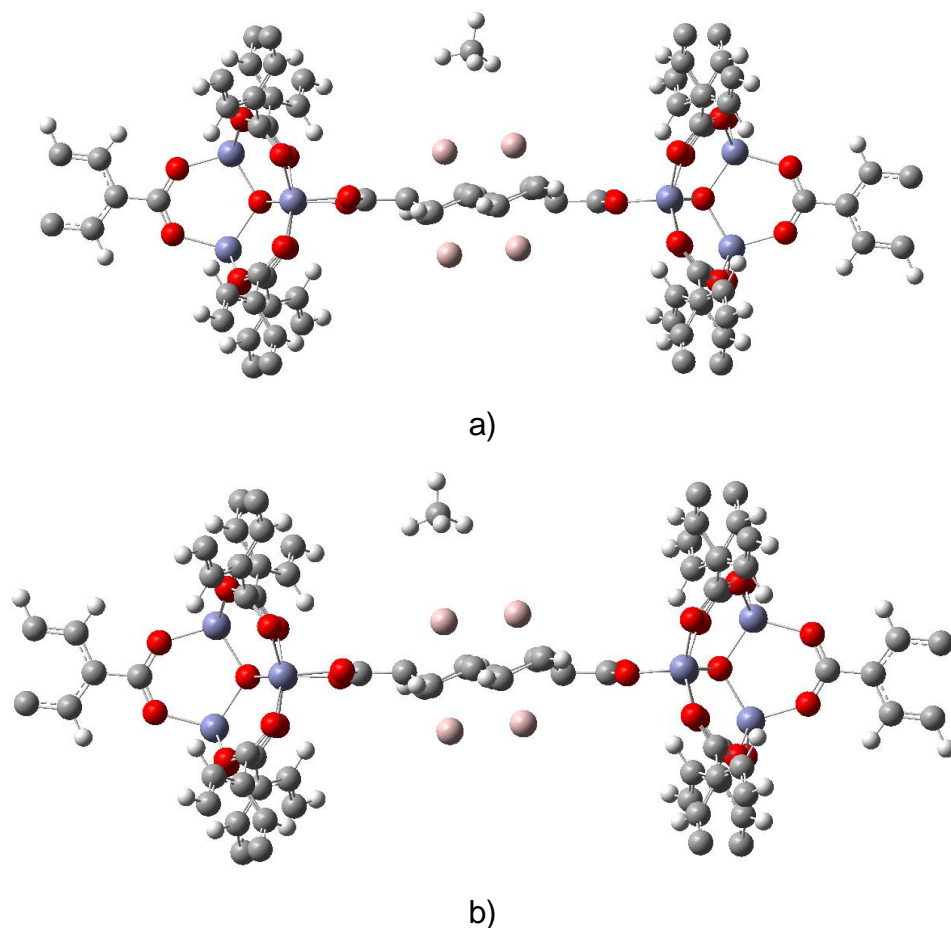
Para a MOF dopada com alumínio, a interação com maior estabilidade foi alcançada quando a molécula de metano estava posicionada entre dois átomos de alumínio, com um valor de energia de ligação de 0,28 kcal/mol menor que na interação sobre o átomo de alumínio, conforme pode ser visualizado na Figura 6.7.

Figura 6.7. Curvas de energia de potencial obtida para a aproximação de uma molécula de CH_4 ao átomo de alumínio e entre os alumínio dopantes.



A disposição espacial da molécula de metano no ponto de mínimo foi muito parecida para os dois casos, tendo três dos seus átomos de hidrogênio voltados para o átomo de alumínio, estas podem ser observadas na Figura 6.8.

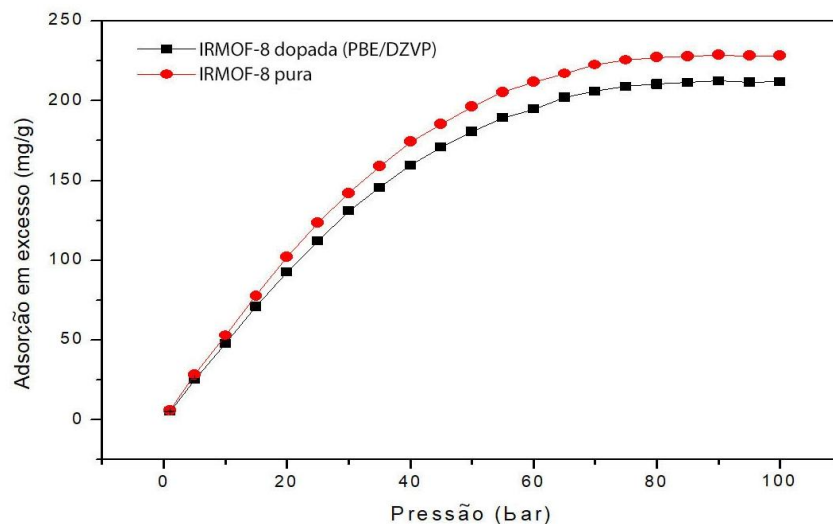
Figura 6.8. Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação da molécula de CH_4 na região entre dois átomos de alumínio e da b) interação do CH_4 na região sobre o átomo de alumínio.



A partir da estrutura cristalográfica da IRMOF-8 e da estrutura dopada com alumínio, que foi calculada com o método DFT (PBE/DZVP), as isotermas de adsorção em excesso a temperatura ambiente (25°C) foram obtidas, e estas isotermas podem ser observadas na Figura 6.9.

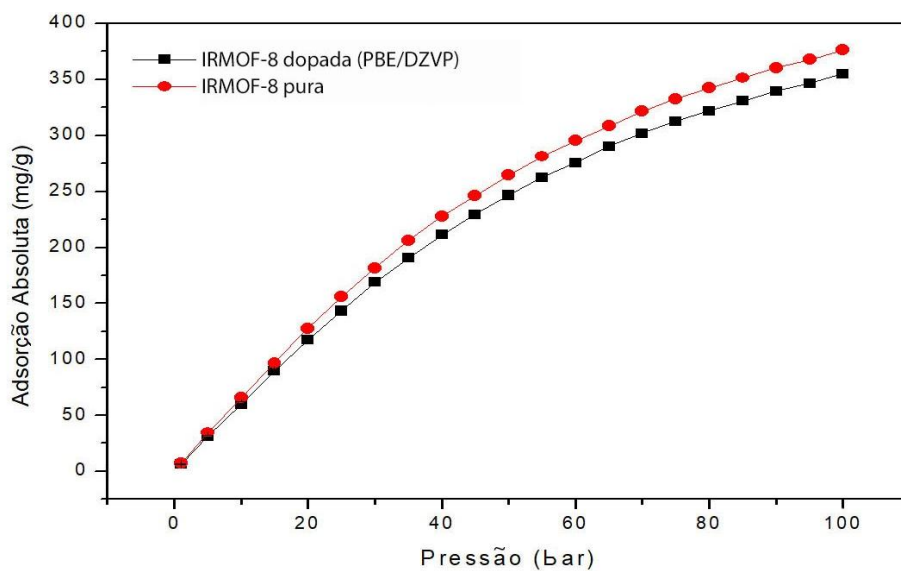
Das isotermas de adsorção em excesso (Figura 6.9) é possível observar que devido à baixa interação entre as moléculas de metano e os átomos de alumínio, a estrutura dopada demonstrou uma menor capacidade de adsorção.

Figura 6.9. Isotermas de adsorção em excesso do CH_4 , obtidas a partir da IRMOF-8 pura e dopada com átomos de alumínio.



Para a isoterma de adsorção absoluta foi possível observar que a estrutura dopada também resultou na redução da capacidade de armazenamento de gás. Como a dopagem reduz o tamanho do poro de 1,8978 para 1,7784 cm^3/g é gerado um menor espaço disponível para ser ocupado pelo gás metano.

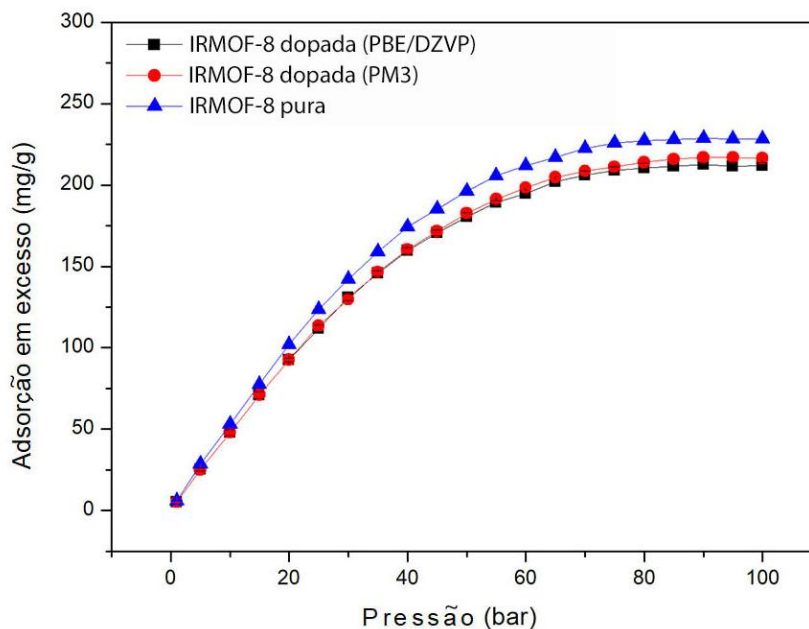
Figura 6.10. Isotermas de adsorção absoluta do CH_4 , obtidas a partir da IRMOF-8 pura e dopada com átomos de alumínio.



Também foi obtida a isoterma de adsorção em excesso para a estrutura dopada calculada com o PM3, pois com base no RMSD e na descrição da dopagem esse foi o semiempírico que gerou melhores resultados. Os dados de adsorção podem ser observados na Figura 6.11. É possível notar que as isotermas de adsorção em excesso obtidas com PBE/DZVP e com o PM3 são bem próximas.

Assim, como a geometria calculada pelo PM3 gerou resultados de isotermas de adsorção bem satisfatórias e próximas obtidas a partir de estruturas calculadas com métodos mais robustos, se o objetivo for o estudo de estruturas maiores o método semiempírico PM3 surge como uma boa alternativa para tal finalidade.

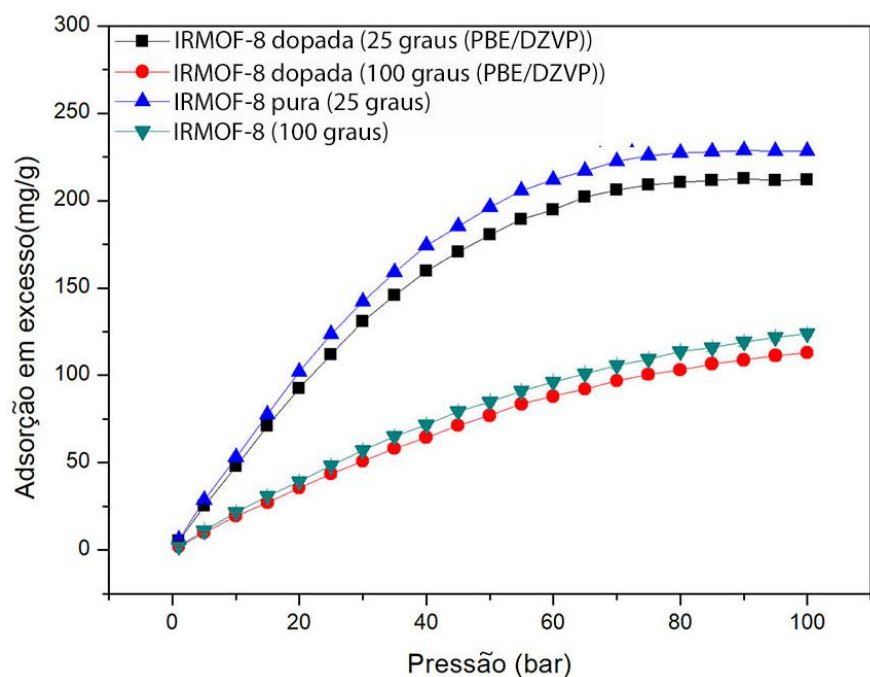
Figura 6.11. Isotermas de adsorção em excesso para o CH_4 , obtidas a partir da IRMOF-8 pura, e para a estrutura dopada calculada com PBE/DZVP e com o PM3.



Ainda para o gás metano, buscou-se avaliar o comportamento das isotermas de adsorção, quando a temperatura é de 100°C . Isto é muito relevante uma vez que a depender do local onde o tanque de armazenamento de gás esteja ele pode enfrentar temperatura bem maiores que 25°C .

Na Figura 6.12 pode-se verificar que o aumento da temperatura provoca redução da adsorção tanto para a IRMOF-8 pura quanto para a dopada, sendo resultado da elevação da taxa de dessorção causada pela maior agitação das moléculas. Assim, viu-se também que na temperatura de 100°C o distanciamento entre a curva de adsorção da estrutura pura e dopada diminui consideravelmente.

Figura 6.12. Isotermas de adsorção em excesso nas temperaturas de 25°C e 100°C para o CH₄, obtidas a partir da IRMOF-8 pura e dopada com átomos de alumínio.

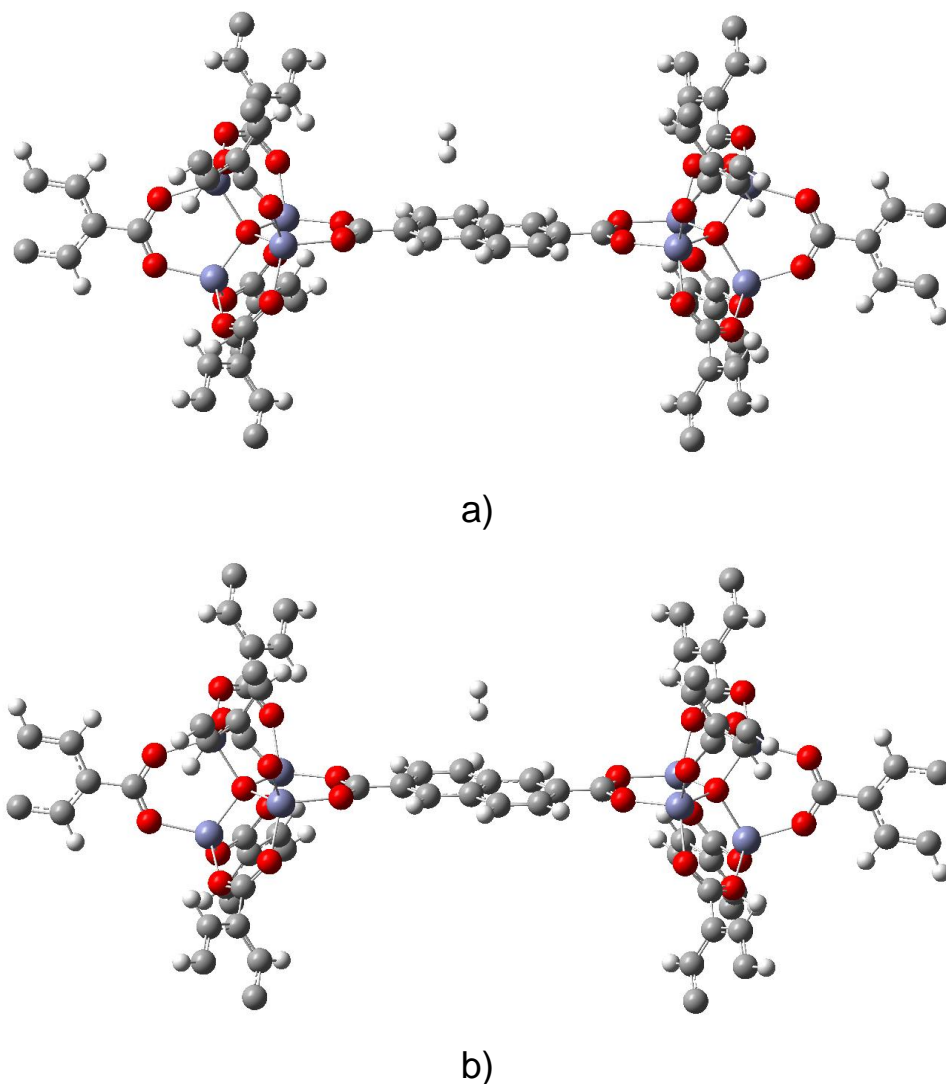


Essa baixa afinidade do metano pelos sítios de adsorção pode ser explicada devido a sua simetria tetraédrica. Dessa forma, a molécula não possui momento de dipolo e quadrupolo, fazendo com que as forças de van der Waals que são responsáveis pela adsorção física sejam muito fracas, impossibilitando uma adsorção efetiva mesmo nos sítios⁷³.

No passo seguinte, deu-se início a avaliação da capacidade de armazenamento do gás hidrogênio na IRMOF-8. Inicialmente foi estudado de que maneira pode ocorrer a interação entre uma molécula de hidrogênio e a subunidade orgânica. Os resultados para a interação no anel aromático puro

mostraram que a molécula de hidrogênio e o anel aromático da IRMOF-8 interagem tanto no baricentro do anel quanto entre os anéis, em uma disposição espacial “I”, na qual a molécula está perpendicular ao plano do anel, conforme ilustrado na Figura 6.13.

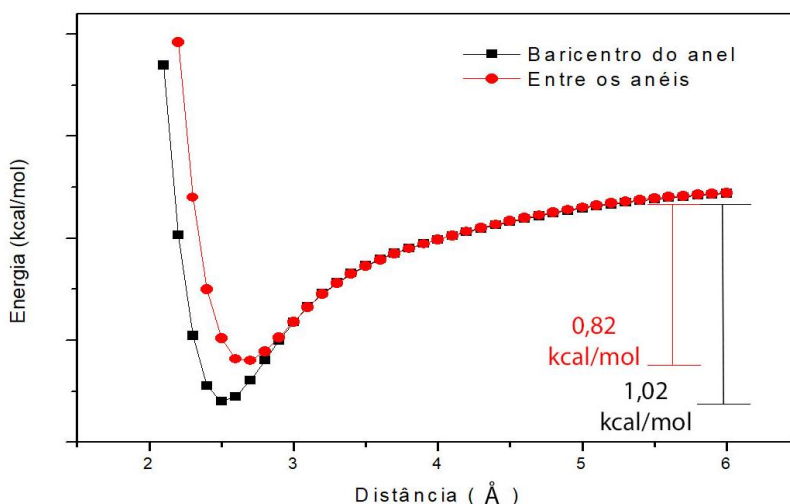
Figura 6.13. Ponto de mínima energia para a interação de uma molécula de H_2 posicionada no baricentro do anel (a) e entre os dois anéis aromáticos (b).



Também foi visto que quando a molécula de hidrogênio se aproxima pelo baricentro do anel, gera um estado de menor energia com redução de 1,02 kcal/mol (Figura 6.14). Quando o H_2 se aproxima entre os dois anéis aromáticos a

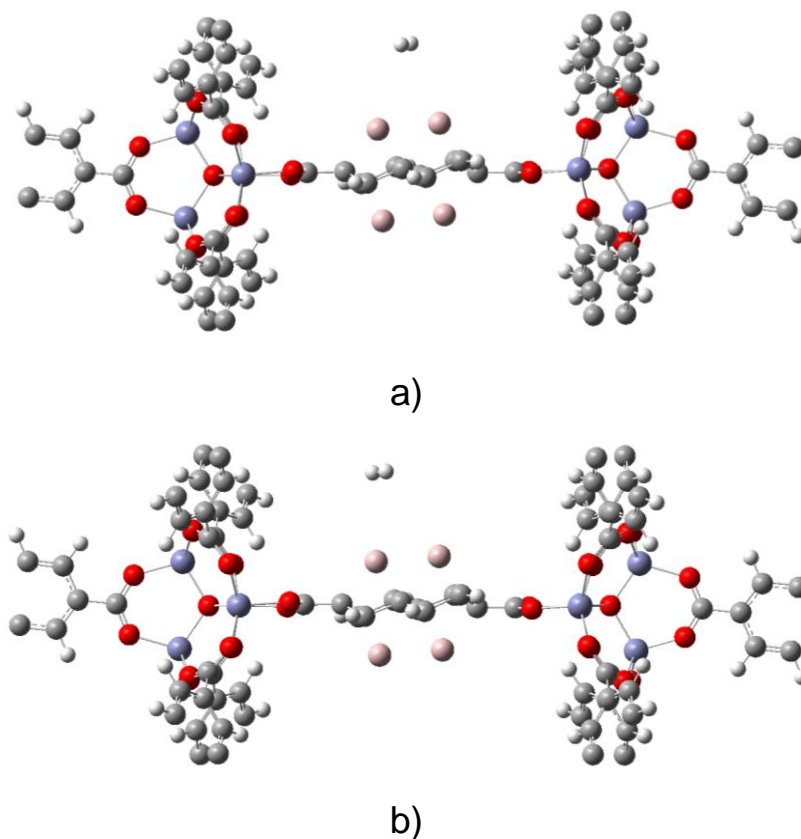
redução na energia do sistema passa a ser de 0,82 kcal/mol, configurando uma interação menos estável.

Figura 6.14. Curva de energia de potencial para aproximação de uma molécula de H_2 ao baricentro do anel aromático (curva em preto) e entre dois anéis aromáticos (curva em vermelho).



Para o segundo caso, no qual existem quatro átomos de alumínio dopando a subunidade orgânica, existem duas possibilidades de interação para a primeira molécula de hidrogênio (semelhante ao visto para o metano): uma sobre o átomo de alumínio e a outra entre dois átomos de alumínio. A molécula de hidrogênio interage em ambas com uma disposição espacial em “T” na qual a molécula está paralela ao plano do anel, conforme pode ser visto na Figura 6.15.

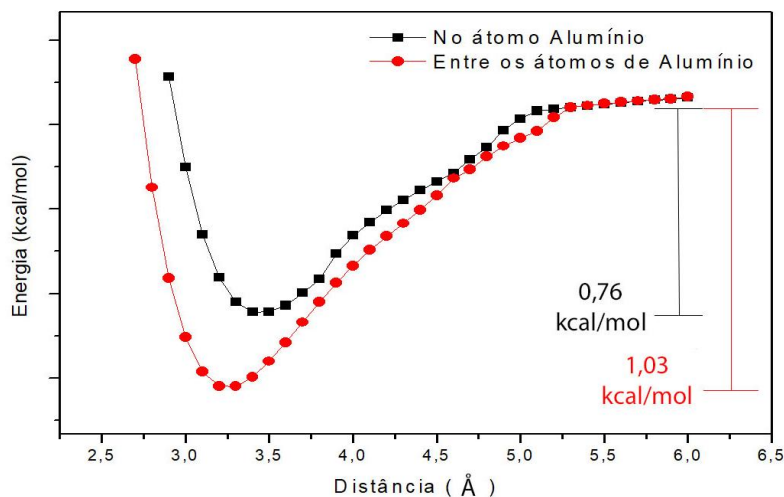
Figura 6.15. Pontos de interação de menor energia obtidos da interação em “T” da molécula de H_2 na região entre dois átomos de alumínio (a), e da interação em “T” da molécula de H_2 na região sobre o átomo de alumínio (b).



Das curvas de energia potencial, viu-se que a maior estabilidade energética é alcançada quando a molécula de hidrogênio está localizada entre os átomos de alumínio (1,03 kcal/mol), ver Figura 6.16.

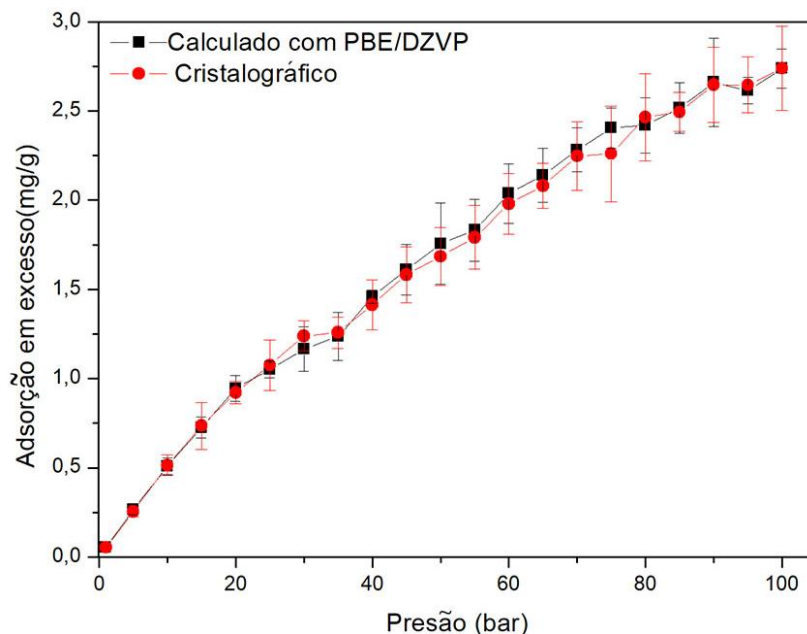
Apesar da energia de interação do hidrogênio entre os átomos de alumínio ser bem maior que a energia quando a interação ocorre sobre o alumínio, é possível notar que esse valor de energia é semelhante àquele quando a molécula de hidrogênio está interagindo no baricentro do anel não dopado.

Figura 6.16. Curva de energia potencial para uma molécula de H_2 se aproximando do átomo de alumínio (curva em preto) e entre dois átomos de alumínio (curva em vermelho).



. Deste modo, a dopagem não resulta em uma interação mais favorável. Isso foi confirmado a partir das isotermas de adsorção contidas na Figura 6.17, em que é assinalada a equivalência de adsorção para a IRMOF-8 pura quanto dopada.

Figura 6.17. Isotermas de adsorção em excesso do H_2 obtidas em temperatura constante de 25°C, a partir da IRMOF-8 pura e IRMOF-8 dopada com alumínio.



É possível constatar através da Figura 6.16 que apesar da grande magnitude de variação em torno da média, as duas isotermas possuem perfis semelhantes. Assim, a dopagem com átomos de alumínio não provoca efeito sobre a adsorção de hidrogênio. Esses resultados concordam com as curvas de energia de potencial, que demonstram pequenas diferenças na energia de adsorção para as duas estruturas. É importante frisar que a grande variação em torno da média está associada à baixa energia de interação entre o hidrogênio e os sítios da IRMOF-8 pura e da dopada. Com isso, torna-se difícil a descrição das isotermas de adsorção, gerando resultados menos precisos.

6.4 – Conclusões

A partir do cálculo em fase sólida da IRMOF-8 pura e da dopada com alumínio, viu-se que dentre os métodos semiempíricos avaliados, o PM3 foi o que mais se destacou frente aos resultados obtidos com DFT. A estrutura calculada com o PM3 resultou em uma isoterma próxima a obtida a partir da estrutura calculada com o melhor DFT/PBE.

O cálculo de energia de interação realizado a partir das curvas de energia potencial demonstrou que a dopagem com alumínio não gera aumento na energia de interação para as moléculas de metano e de hidrogênio. As isotermas de adsorção confirmaram essa observação.

Das isotermas de adsorção, foi visto que para o metano a dopagem com alumínio gerou redução na capacidade de armazenamento da MOF. A razão para isso deve-se a baixa interação entre o átomo de alumínio e as moléculas de metano. Isso ficou mais acentuado devido à inclusão de átomos de alumínio causar redução no volume do poro. Para o hidrogênio as mudanças foram menos visíveis, estando os perfis das curvas de adsorção em excesso da IRMOF-8 pura e dopada em um mesmo patamar.

Sobre o aumento da temperatura notou-se que uma redução da capacidade de adsorção do gás. Além disso, o aumento da temperatura tornou a diferença na capacidade de armazenamento de gás das duas estruturas menor.

Diante disto, foi possível concluir que a realização de dopagem nos anéis aromáticos da IRMOF-8 não promove avanços no armazenamento de gás metano e hidrogênio.

7

Aplicação de MOFs na área de meio ambiente: Estudo teórico da adsorção do sulfeto de hidrogênio e do dióxido de carbono na IRMOF-8 dopada com o Al.

7.1 – Introdução

A constante e desenfreada emissão de gases poluentes na atmosfera é algo que vem causando preocupação, vista a possibilidade de causar mudanças climáticas que podem trazer sérios problemas para a humanidade. Medidas para reduzir a concentração de gases nocivos é uma opção pertinente que visa amenizar esse problema. Buscar reduzir a quantidade de poluentes que já foram exalados no meio ambiente também configura uma medida de extrema importância.

Neste âmbito, a captura de gases poluentes configura uma opção viável, pois os gases capturados podem ser convertidos em moléculas menos nocivas ao meio ambiente. Entretanto, esta possível solução ainda requer um maior amadurecimento.

O dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S) são exemplos de moléculas que agredem o meio ambiente. Consequentemente, formas de promover a captura destas moléculas configuram avanços nessa área de pesquisa¹¹³. MOF que contem sítios metálicos não estão saturados tem demonstrado serem muito eficientes na captura de CO_2 , sendo a captura atribuída à interação direta entre a molécula e o sítio insaturado⁴⁰.

Com isso, neste tópico serão apresentados os resultados referentes à avaliação do potencial de captura de CO_2 e H_2S para a IRMOF-8 dopada com átomos de alumínio.

7.2 - Metodologia

A IRMOF-8 dopada com alumínio, calculada com DFT e descrita no capítulo 6, também foi utilizada neste estudo. Uma vez que apenas os gases avaliados serão alterados, neste capítulo a capacidade de adsorção com foco na captura dos gases será explorada.

As curvas de energia potencial foram obtidas utilizando o programa MOPAC2016, seguindo o mesmo procedimento do estudo anterior. A diferença significativa se deu no cálculo com o CO_2 , no qual as distâncias entre oxigênio e carbono desta molécula foram mantidas constantes. Com isso não foi permitido à quebra da ligação para ocorresse uma reação química com o átomo de alumínio. Dessa forma, pôde-se obter uma curva de adsorção regular, que pode indicar uma possível existência de adsorção física ou química.

A partir das células unitárias (calculada e cristalográfica), foram obtidas as isotermas de adsorção com o programa RASPA. Também foram utilizados 50.000 ciclos de cálculo para o método Monte Carlo Grã-Canônico. Esta simulação que visa obter a capacidade de adsorção da IRMOF-8, com e sem dopagem, foi

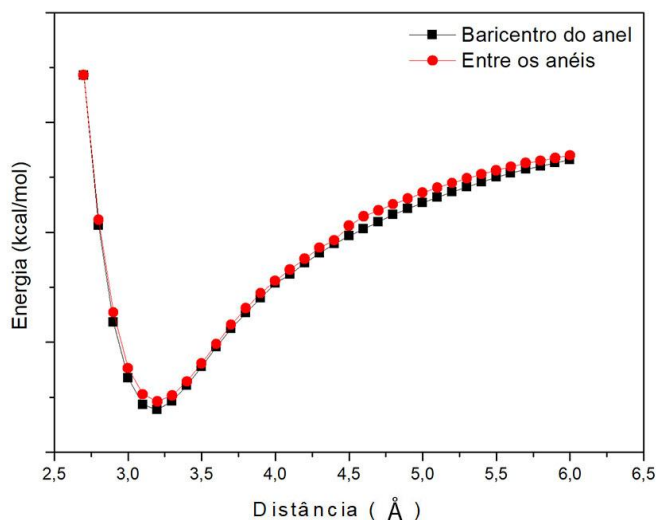
realizada em uma temperatura constante de 25°C. Uma faixa de pressão de 0,35 bar (pressão equivalente no topo do monte Everest) até 1 bar (aproximadamente a pressão ao nível do mar) foram avaliadas. Assim, foi possível estabelecer condições que sejam condizentes com aplicações práticas.

Da mesma forma que no estudo anterior, a descrição da interação entre gás-gás e gás-MOF foi realizada a partir da utilização do potencial de Lennard-Jones com o campo de força GenericMOFs¹¹¹ (contido no programa RASPA) utilizado para a descrição de MOFs, já para o gás foi utilizado o campo de força TraPPE¹¹².

7.3 - Resultados e discussão

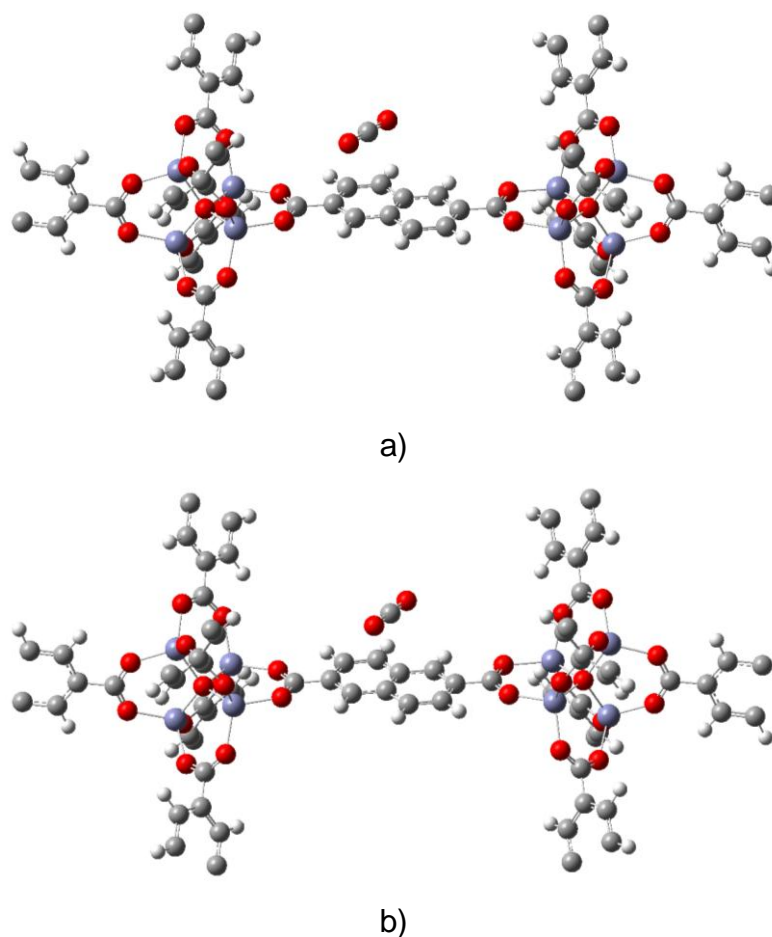
O primeiro passo consistiu em avaliar se a dopagem com alumínio aumenta ou diminui o grau de interação da subunidade orgânica da IRMOF-8 para o dióxido de carbono (CO₂). Assim iniciou-se a avaliação para a MOF pura (Figura 7.1), que a partir das curvas de energia potencial, foi possível notar que a aproximação da molécula de CO₂ no baricentro do anel e entre os anéis possuem a mesma magnitude de energia 2,27 e 2,24 kcal/mol respectivamente.

Figura 7.1. Curva de energia potencial para aproximação de uma molécula de CO₂ ao baricentro do anel aromático (curva em preto) e entre dois anéis aromáticos (curva em vermelho).



A partir das curvas, foi possível encontrar a posição geométrica que se encontra o CO_2 em cada poço de potencial (Figura 7.2). Nota-se que para o anel aromático puro a molécula de CO_2 interage com disposição espacial “T”, estando paralelo ao plano do anel aromático.

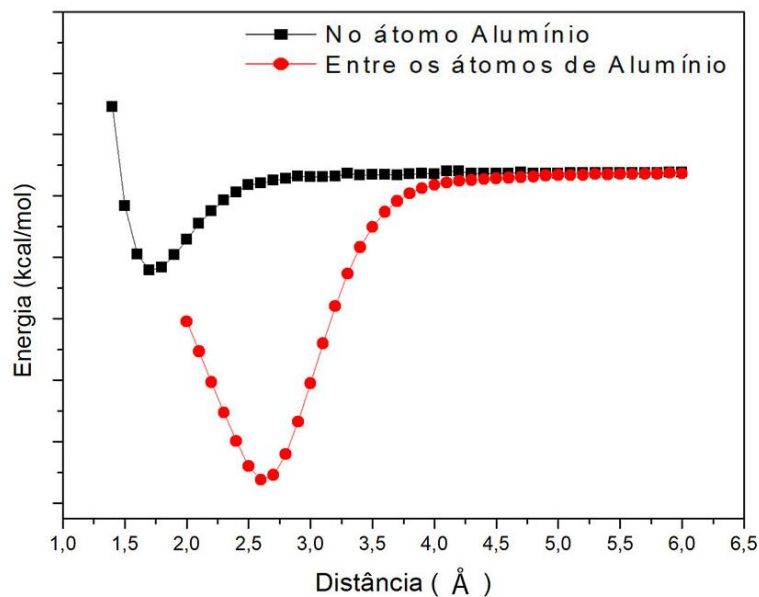
Figura 7.2. Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação em “T” da molécula de CO_2 na região central do anel aromático, e da b) interação em “T” da molécula de CO_2 na região entre anéis.



Para o anel dopado, observa-se que o sistema se estabiliza em maior magnitude quando o CO_2 interage entre os dois átomos de alumínio simultaneamente, resultando numa energia de ligação de 99,70 kcal/mol contra 31,76 kcal/mol da interação sobre o átomo (Figura 7.3). Desde que ambos os

valores de energia são consideravelmente altos, a forte interação entre os átomos caracteriza a possível existência de adsorção química.

Figura 7.3. Curvas de energia potencial obtidas pela aproximação de uma molécula de CO₂ e o alumínio contido na IRMOF-8 dopada.

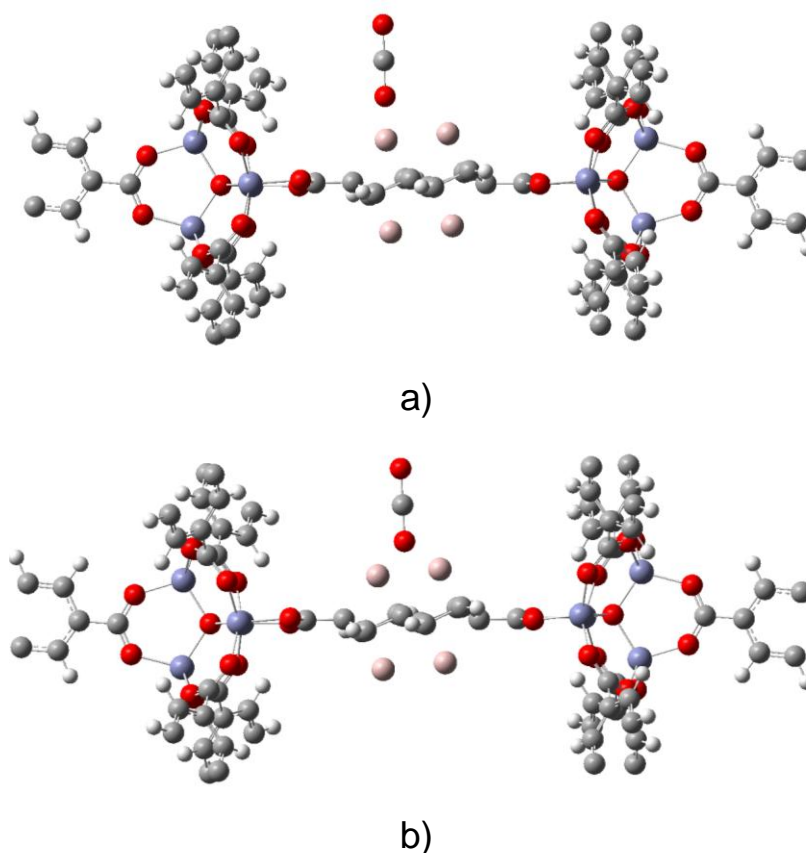


Assim, é vê-se necessário a realização de estudos mais aprofundados para avaliar a existência de possíveis reações químicas, sendo pertinente considerar a relaxação da estrutura completa do sistema. Caso o problema envolva possíveis reações químicas, para tal tratamento o método DFT é mais indicado, muito embora exija um alto custo computacional a depender da combinação funcional/função de base.

Tanto na aproximação em direção ao átomo de alumínio quanto entre os átomos de alumínio, a interação da molécula de CO₂ ocorre na disposição espacial em “I”. Através dessa disposição um dos átomos de oxigênio se coordena diretamente ao átomo de alumínio. Durante o cálculo considerando a interação entre os átomos de alumínio, a aproximação foi feita entre um “átomo fantasma” identificada pela letra **X** e o átomo de carbono da molécula de CO₂. Mesmo assim a molécula buscou a menor energia, girando o oxigênio de modo a ficar próximo

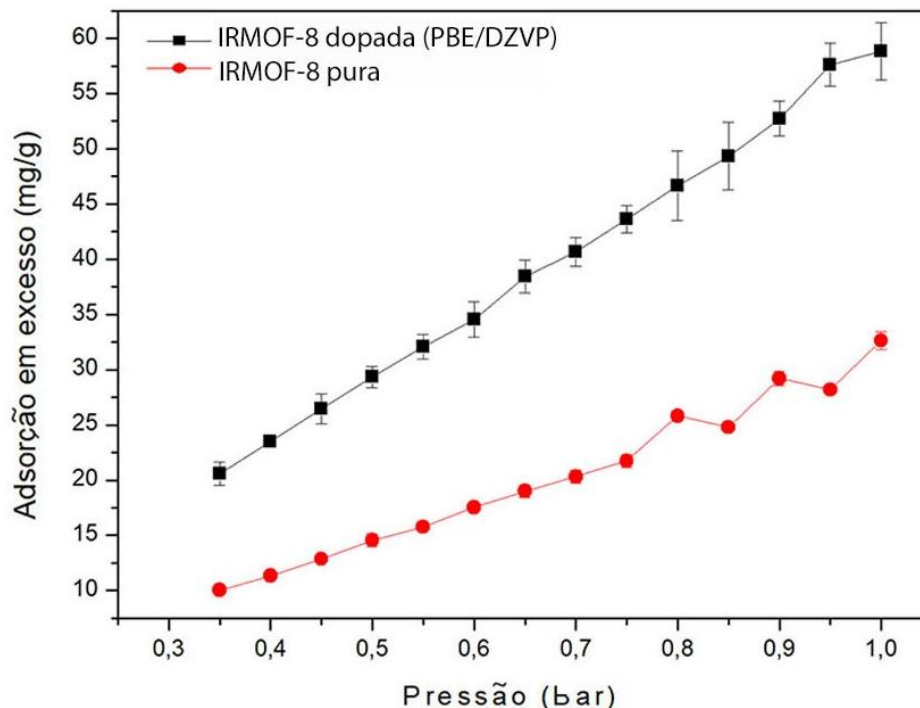
ao átomo de alumínio, tal como mostrado na Figura 7.4, a qual descreve o ponto de mínima energia para as duas posições.

Figura 7.4. Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação em “I” da molécula de CO₂ na região sobre o átomo de alumínio, e da b) interação em “I” da molécula de CO₂ na região entre átomo de alumínio.



As isotermas de adsorção em excesso estão contidas na Figura 7.3. Estas isotermas demonstraram que a dopagem com alumínio na IRMOF-8 proporciona mudanças significativas na capacidade de adsorção do CO₂. Dessa forma, a MOF torna-se ainda mais atrativa para a utilização na captura do gás CO₂. O aumento na capacidade de adsorção é de mais de 50% a temperatura ambiente. Esse aumento não é maior ainda devido à forte repulsão entre as moléculas adsorvidas, bem como entre as moléculas adsorvidas e as moléculas que constituem o *bulk*.

Figura 7.5. Isotermas de adsorção em excesso do CO_2 obtidas para a IRMOF-8 pura, e IRMOF-8 dopada com átomos de alumínio.



Além da avaliação apresentada, o grau de influência da variação da temperatura sobre o número de moléculas adsorvidas na estrutura pura e na dopada também foi avaliado. A depender da condição climática, pode haver maior ou menor eficiência na captura de CO_2 . Os resultados desta análise, mantendo a pressão constante de 0,35 e 1,00 bar, pode ser observado na Tabela 7.1.

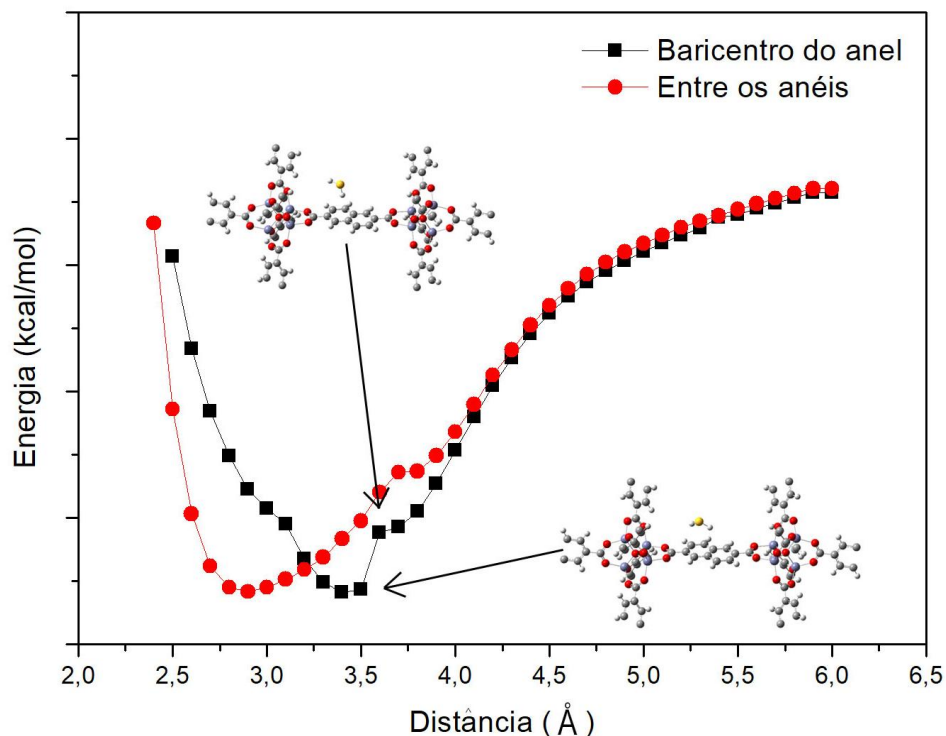
Nota-se na Tabela 7.1 que o número médio máximo de moléculas adsorvidas é de 20,31 moléculas por célula unitária, o qual foi alcançado para o sistema dopado sob pressão de 1,00 bar e temperatura de 0°C . Já o número médio mínimo de moléculas adsorvidas foi alcançado para a IRMOF-8 pura sob pressão de 0,35 bar e temperatura de 100°C . Deste modo, é possível constatar que além do efeito da dopagem, a imposição de pressões maiores junto a menores temperaturas maximiza a captura de CO_2 .

Tabela 7.1. Número médio de moléculas adsorvidas por célula unitária, a pressão constante de 0,35 e 1,00 bar, e uma variação de temperatura de 0 a 100°C. Os valores entre parênteses fazem referência ao desvio de cada valor.

Temperatura (°C)	Número médio de moléculas adsorvidas a pressão constante			
	0,35 bar		1,00 bar	
	Sem Al	Com Al	Sem Al	Com Al
0	2,88 (0,13)	7,34 (0,24)	8,31 (0,13)	20,31 (0,82)
20	1,85 (0,02)	4,10 (0,10)	5,42 (0,10)	11,56 (0,45)
40	1,29 (0,03)	2,53 (0,08)	3,69 (0,02)	7,35 (0,34)
60	0,93 (0,03)	1,66 (0,03)	2,70 (0,06)	4,79 (0,20)
80	0,70 (0,03)	1,18 (0,08)	2,00 (0,03)	3,88 (0,20)
100	0,54 (0,02)	0,85 (0,02)	1,52 (0,02)	2,48 (0,08)

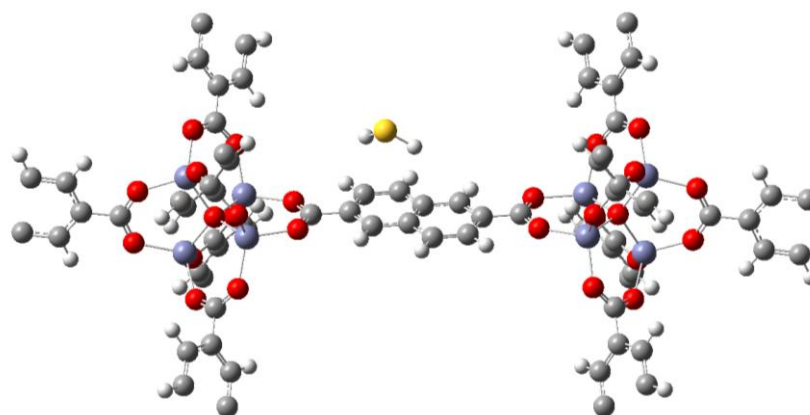
Passaremos agora para o estudo da adsorção do gás H_2S , iniciando com a análise das curvas de energia potencial para a IRMOF-8 pura e de uma molécula de H_2S (Figura 7.6). É possível observar que a interação da molécula no baricentro do anel e entre os anéis aromáticos apresentam liberação de energia bem próximas, 3,16 e 3,19 kcal/mol, respectivamente. Deste modo, ambas as possibilidades possuem a mesma probabilidade de ocorrer, conforme pode ser observado na Figura 7.6. É possível verificar que o poço de energia potencial de ambas as curvas estão no mesmo patamar de energia, diferindo apenas na distância em que ocorre o ponto mínimo de cada interação. No primeiro caso a distância de mínimo de energia é por volta de 3,5 Å, enquanto que para a interação do gás entre os anéis a distância é próxima a 3,0 Å.

Figura 7.6. Curvas de energia potencial obtidas para uma molécula de H_2S se aproximando do baricentro do anel e entre os anéis da IRMOF-8 pura.

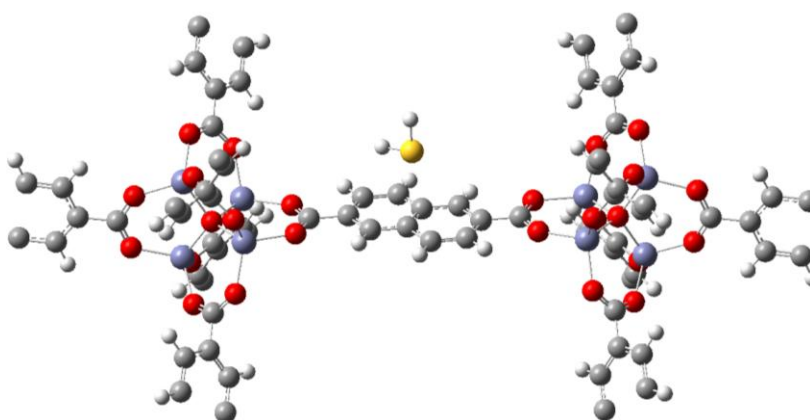


Observa-se que para a aproximação no baricentro, os átomos de hidrogênio com carga parcial positiva se voltaram para o anel aromático que possui alta densidade eletrônica (Figura 7.7 a). Já ao se aproximar entre os dois anéis, um dos hidrogênios voltou-se para o centro de um dos anéis, enquanto que o outro se voltou para fora do anel. Assim, o enxofre sentiu a repulsão eletrônica do anel aromático a uma distância maior (3,5 Å).

Figura 7.7. Pontos de menor energia obtidos da a) interação da molécula de H_2S na região central do anel aromático, e da b) interação na região entre anéis para a IRMOF-8 pura.



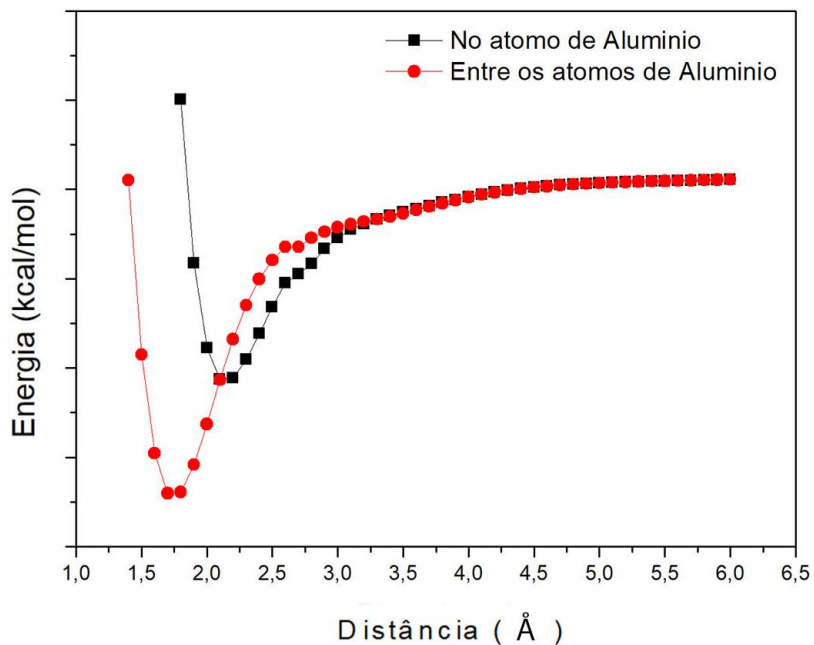
a)



b)

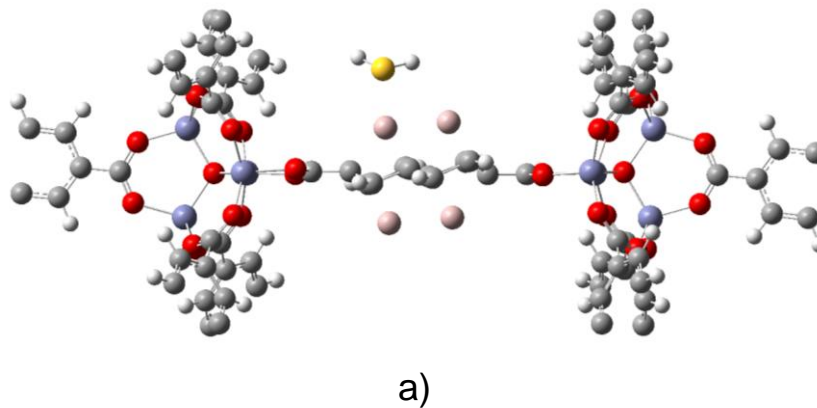
As curvas de energia potencial para a IRMOF-8 dopada mostraram que a interação com os átomos de alumínio ocorre com liberação de energia de maior magnitude que aquela liberada para a IRMOF pura. A interação do H_2S quando se aproxima entre os átomos de alumínio libera a maior quantidade de energia, 35,161 contra 22,35 kcal/mol.

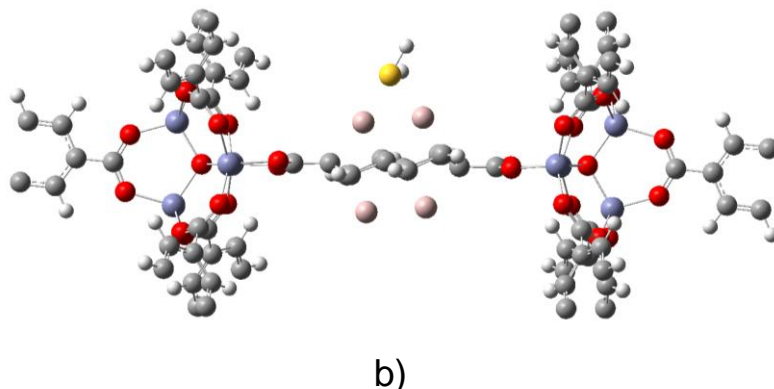
Figura 7.8. Curvas de energia potencial para aproximação de uma molécula de H_2S ao átomo de alumínio e entre átomos de alumínio da IRMOF-8 dopada.



A aproximação a um e a dois átomos de alumínio mostraram que a interação ocorre por meio do átomo de enxofre de carga parcial negativa com o(s) átomo(s) de alumínio que possui carga parcial positiva (Figura 7.9).

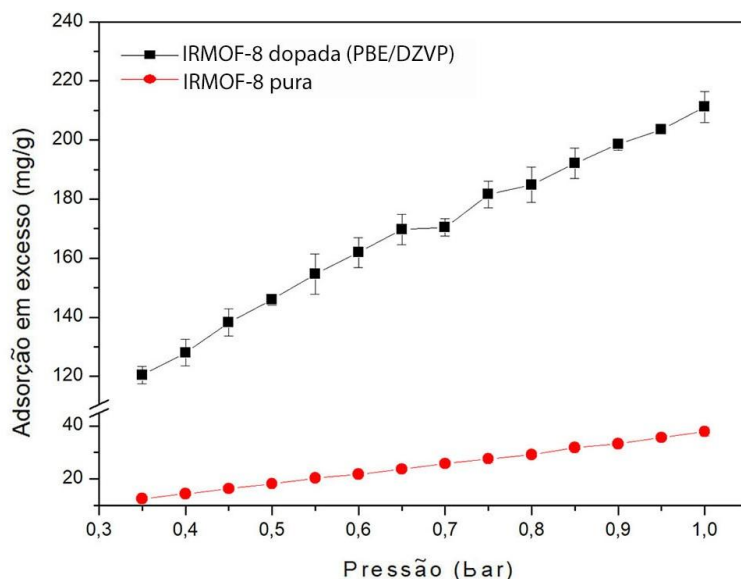
Figura 7.9. Pontos de interação de menor energia obtidos da a) interação da molécula de H_2S na região central do anel aromático, e da b) interação da molécula de H_2S na região entre anéis para a IRMOF dopada.





Nota-se que quando o enxofre interagiu com o alumínio ocorreu uma transferência de carga para o alumínio, reduzindo a carga dos átomos de enxofre de $-0,3756$ para $-0,0193 e^{-1}$ (interação com um átomo de alumínio) e para $-0,0768 e^{-1}$ (interação com dois átomos de alumínio). Assim, outras moléculas de H_2S que se aproximarem ao átomo de alumínio sentirão a repulsão das moléculas H_2S já adsorvidas, com menor intensidade.

Figura 7.10. Isotermas de adsorção em excesso para o H_2S , obtidas tanto para a IRMOF-8 pura quanto dopada com átomos de alumínio.



A partir das isotermas de adsorção em excesso para o sulfeto de hidrogênio contidas na Figura 7.10, é confirmada a grande afinidade que a molécula de H_2S

tem com a IRMOF-8 dopada. É ainda mais evidente que a inclusão de átomos de alumínio na IRMOF-8 tem a função de potencializar a captura de H_2S , sendo o aumento de mais de 450% a temperatura de 25° C quando a pressão é de 1 bar.

A influência da variação de temperatura sobre a quantidade de moléculas adsorvidas de H_2S quando a pressão é mantida constante também foi avaliada. A Tabela 7.2 apresenta os dados obtidos nesta análise. É possível observar que assim como ocorreu para o CO_2 , o valor máximo de moléculas adsorvidas (72,91 moléculas) ocorre quando a pressão é de 1 bar e a temperatura é de 0°C para a MOF dopada. A menor quantidade de moléculas adsorvidas (4,62 moléculas) ocorre em pressão de 0,35 bar e temperatura de 100°C para a MOF pura.

Tabela 7.2. Número médio de moléculas adsorvidas (moléculas por célula unitária) a uma pressão constante de 0,35 e 1,00 bar, sendo a variação de temperatura de 0 a 100°C. Os valores entre parênteses fazem referência ao desvio de cada valor.

Temperatura (°C)	Número médio de moléculas adsorvidas a pressão constante			
	0,35 bar		1,00 bar	
	Sem Al	Com Al	Sem Al	Com Al
0	4,62 (0,25)	42,60 (1,23)	14,60 (0,13)	72,91 (1,36)
20	3,00 (0,11)	30,09 (0,65)	8,94 (0,35)	51,42 (0,36)
40	2,05 (0,07)	21,12 (1,01)	5,96 (0,23)	37,77 (0,83)
60	1,46 (0,04)	15,01 (0,85)	4,23 (0,13)	27,70 (1,08)
80	1,07 (0,04)	9,96 (0,54)	3,10 (0,05)	20,45 (1,03)
100	0,82 (0,05)	6,85 (0,44)	2,41 (0,06)	14,79 (0,66)

Da mesma forma que para o CO_2 , a interação do H_2S é favorecida em temperaturas baixas, já com a elevação de temperatura ocorre o fornecimento de energia ao sistema, favorecendo o processo de dessorção.

7.4 – Conclusões

As curvas de energia potencial demonstraram que a dopagem com alumínio leva a um aumento na energia de interação para as moléculas de gás carbônico e de sulfeto de hidrogênio.

As isotermas de adsorção mostram que para a molécula de CO_2 a dopagem com alumínio provocou um considerável aumento na capacidade de adsorção da MOF, que pode ser explicado a partir da alta afinidade do alumínio e as moléculas de CO_2 . Para a molécula de H_2S a mudança foi ainda mais visível, promovendo aumento de 450% na capacidade de adsorção da MOF a 25°C e 1 bar.

Sobre a avaliação dos efeitos da temperatura sobre a quantidade de moléculas adsorvidas por célula unitária, mantendo a pressão constante, foi observado que a elevação da temperatura provoca redução no potencial de adsorção do gás. Quando uma baixa temperatura é conciliada com alta pressão, o número de moléculas adsorvidas por célula unitária é maximizado.

A realização da dopagem nos anéis aromáticos da IRMOF-8 com átomos de alumínio promove avanços significativos na capacidade de captura do CO_2 e do H_2S . Dessa forma, a utilização da IRMOF-8 dopada com átomos de alumínio é recomendada para ser utilizada na captura desses gases.

8

PESPECTIVAS

Submeter o artigo referente aos estudos de avaliação da capacidade armazenamento e de captura dos gases estudados na IRMOF-8 dopada com átomos de alumínio, com vista na aplicação em energia (tendo como foco os reservatórios de combustíveis de veículos automotores) e meio ambiente (redução de gases poluentes).

Os tópicos relacionados à avaliação de métodos semiempíricos na descrição MOFs de metais de transição, aplicação em saúde e segurança pública, já renderam suas respectivas publicações de artigos. Também se encontra submetido um artigo referente ao tópico 3, que trata da avaliação de métodos

semiempíricos na descrição de MOFs contendo íons lantanídeos. Os artigos já publicados podem ser encontrados nos anexos.

Por fim, pretende-se prosseguir trabalhando com adsorção para gases e pesticidas, e outras aplicações que envolvem MOFs.

9

REFERÊNCIAS

1. Sing, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57 (4).
2. Júnior, S. A., *MOFs Metal-Organic Frameworks: Da síntese a aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública*. Curitiba-Brasil: 2016.
3. Paster, M. D.; Ahluwalia, R. K.; Berry, G.; Elgowainy, A.; Lasher, S.; McKenney, K.; Gardiner, M., Hydrogen storage technology options for fuel cell vehicles: Well-to-wheel costs, energy efficiencies, and greenhouse gas emissions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36 (22), 14534-14551.
4. Melo Lucena, M. A.; Rodrigues, M. O.; Gatto, C. C.; Talhavini, M.; Maldaner, A. O.; Alves, S.; Weber, I. T., Synthesis of [Dy(DPA)(HDPa)] and its potential as gunshot residue marker. *Journal of Luminescence* **2016**, 170, 697-700.
5. Marques, L. F.; Correa, C. C.; Ribeiro, S. J. L.; dos Santos, M. V.; Dutra, J. D. L.; Freire, R. O.; Machado, F. C., Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 227, 68-78.

6. Gu, Z.-G.; Pfromm, A.; Hamsch, S.; Breitwieser, H.; Wohlgemuth, J.; Heinke, L.; Gliemann, H.; Wöll, C., Transparent films of metal-organic frameworks for optical applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *211*, 82-87.
7. Zhu, H.; Liu, H.; Zhitomirsky, I.; Zhu, S., Preparation of metal-organic framework films by electrophoretic deposition method. *Materials Letters* **2015**, *142*, 19-22.
8. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423* (6941), 705-14.
9. Yaghi, O. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276-279.
10. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469-72.
11. Xu, H.; Hu, H. C.; Cao, C. S.; Zhao, B., Lanthanide organic framework as a regenerable luminescent probe for Fe(3+). *Inorganic chemistry* **2015**, *54* (10), 4585-7.
12. Zhu, L.-C.; Zhao, Y.; Yu, S.-J.; Zhao, M.-M., Construction of two 2D 3d-4f coordination complexes based on the linkages of left-and right-handed helical chains. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13* (11), 1299-1303.
13. Rostami, S.; Nakhaei Pour, A.; Salimi, A.; Abolghasempour, A., Hydrogen adsorption in metal- organic frameworks (MOFs): Effects of adsorbent architecture. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**.
14. Crystallographic Data Centre. <https://summary.ccdc.cam.ac.uk/structure-summary-form> (accessed 20/09/2015).
15. Nguyen, H. T. T.; Doan, D. N. A.; Truong, T., Unprecedented salt-promoted direct arylation of acidic sp² CH bonds under heterogeneous Ni-MOF-74 catalysis: Synthesis of bioactive azole derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 141-149.
16. (a) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R., Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society reviews* **2009**, *38* (5), 1294-314; (b) Langmi, H. W.; Ren, J.; North, B.; Mathe, M.; Bessarabov, D., Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta* **2014**, *128*, 368-392.
17. Erucar, I.; Keskin, S., Computational assessment of MOF membranes for CH₄/H₂ separations. *Journal of Membrane Science* **2016**, *514*, 313-321.
18. Vasconcelos, I. B.; Silva, T. G. d.; Militão, G. C. G.; Soares, T. A.; Rodrigues, N. M.; Rodrigues, M. O.; Costa, N. B. d.; Freire, R. O.; Junior, S. A., Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8. *RSC Advances* **2012**, *2* (25), 9437.
19. Cunha, D. P. d. Redes de Coordenação: Novos Sistemas Carreadores de Fármacos. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
20. Ma, Z.; Moulton, B., Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (15-16), 1623-1641.
21. Misal, R.; Waghmare, A.; Aqueel, S.; Hattimbire, K., Matrix table: a promising Technique for controlled Drug Delivery. *Indo American Journal of Pharmaceutical Research* **2013**, *3* (5), 1-15.
22. Ferey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surble, S.; Margiolaki, I., A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* **2005**, *309* (5743), 2040-2.
23. O'Keeffe, M., Tetrahedral frameworks TX₂ with T-X-T angle=180°. *Materials Research Bulletin* **2006**, *41* (5), 911-915.
24. Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Ferey, G., Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte Chemie* **2006**, *45* (36), 5974-8.

25. Lucena, M. A.; Oliveira, M. F.; Arouca, A. M.; Talhavini, M.; Ferreira, E. A.; Alves, S., Jr.; Veiga-Souza, F. H.; Weber, I. T., Application of the Metal-Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9* (5), 4684-4691.
26. Weber, I. T.; de Melo, A. J.; Lucena, M. A.; Rodrigues, M. O.; Alves, S., Jr., High photoluminescent metal-organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues. *Analytical chemistry* **2011**, *83* (12), 4720-3.
27. Weber, I. T.; Melo, A. J.; Lucena, M. A. M.; Rodrigues, M. O.; Alves, S. J. Processo de Obtenção de Munição Luminescente e Processo de Detecção de Resíduos de Tiro. 2010.
28. Lucena, M. A. M.; de Sá, G. F.; Rodrigues, M. O.; Alves, S.; Talhavini, M.; Weber, I. T., ZnAl₂O₄-based luminescent marker for gunshot residue identification and ammunition traceability. *Anal. Methods* **2013**, *5* (3), 705-709.
29. Weber, I. T.; Melo, A. J.; Lucena, M. A.; Consoli, E. F.; Rodrigues, M. O.; de Sa, G. F.; Maldaner, A. O.; Talhavini, M.; Alves, S., Jr., Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. *Forensic science international* **2014**, *244*, 276-84.
30. Bruce, Ê. D. V. Simulação Computacional da Adsorção de Metano em Novos Materiais Metal-Orgânicos (MOFs). Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
31. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
32. (a) Jin, H.; Lee, Y. S.; Hong, I., Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catalysis Today* **2007**, *120* (3-4), 399-406; (b) Yang, J.; Sudik, A.; Wolverton, C.; Siegel, D. J., High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society reviews* **2010**, *39* (2), 656-75.
33. Xia, L.; Liu, Q., Adsorption of H₂ on aluminum-based metal-organic frameworks: A computational study. *Computational Materials Science* **2017**, *126*, 176-181.
34. Fischer, M.; Hoffmann, F.; Fröba, M., Molecular simulation of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *357* (1-3), 35-42.
35. Dixit, M.; Maark, T. A.; Pal, S., Ab initio and periodic DFT investigation of hydrogen storage on light metal-decorated MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36* (17), 10816-10827.
36. Lotfi, R.; Saboohi, Y., Effect of metal doping, boron substitution and functional groups on hydrogen adsorption of MOF-5: A DFT-D study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1044*, 36-43.
37. Feng, Y.; Jiang, H.; Li, S.; Wang, J.; Jing, X.; Wang, Y.; Chen, M., Metal-organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *431*, 87-92.
38. Aquino, A.; Wanderley, K. A.; Paiva-Santos Cde, O.; de Sa, G. F.; Alexandre Mda, R.; Junior, S. A.; Navickiene, S., Coordination polymer adsorbent for matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides during analysis of dehydrated Hyptis pectinata medicinal plant by GC/MS. *Talanta* **2010**, *83* (2), 631-6.
39. dos Santos Ferreira da Silva, J.; Lopez Malo, D.; Anceski Bataglion, G.; Nogueira Eberlin, M.; Machado Ronconi, C.; Alves Junior, S.; de Sa, G. F., Adsorption in a Fixed-Bed Column and Stability of the Antibiotic Oxytetracycline Supported on Zn(II)-[2-Methylimidazolate] Frameworks in Aqueous Media. *PloS one* **2015**, *10* (6), e0128436.
40. Yu, J.; Xie, L. H.; Li, J. R.; Ma, Y.; Seminario, J. M.; Balbuena, P. B., CO₂ Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies. *Chemical reviews* **2017**.

41. Wang, C.-C.; Zhang, Y.-Q.; Li, J.; Wang, P., Photocatalytic CO₂ reduction in metal–organic frameworks: A mini review. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 127-136.
42. Sarmiento-Perez, R. A.; Rodriguez-Albelo, L. M.; Gomez, A.; Autie-Perez, M.; Lewis, D. W.; Ruiz-Salvador, A. R., Surprising role of the BDC organic ligand in the adsorption of CO₂ by MOF-5. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *163*, 186-191.
43. Li, Z.; Xiao, G.; Yang, Q.; Xiao, Y.; Zhong, C., Computational exploration of metal–organic frameworks for CO₂/CH₄ separation via temperature swing adsorption. *Chemical Engineering Science* **2014**, *120*, 59-66.
44. Morgon, N. H.; Coutinho, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 2007.
45. (a) Trsic, M.; Pinto, M. F. S., *Química Quântica fundamento e aplicações*. 2009; (b) Alcácer, L., *Introdução à mecânica quântica: com aplicações à química computacional moderna*. 2012.
46. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; Mennucci, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; JR, M.; A, J.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D. J. *gaussian 09*, Wallingford, CT, USA: 2009.
47. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
48. Paier, J.; Hirschl, R.; Marsman, M.; Kresse, G., The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. *The Journal of chemical physics* **2005**, *122* (23), 234102.
49. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
50. Dewar, M. J. S., A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. I. General Principles. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (13), 3341-3345.
51. (a) Dewar, M. J. S., A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. II.1The Structure of Mesomeric Systems. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (13), 3345-3350; (b) Dewar, M. J. S., A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. III.1,2Charge Displacements and Electromeric Substituents. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (13), 3350-3353; (c) Dewar, M. J. S., A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. IV.1Free Radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (13), 3353-3354.
52. Anikin, N. A.; Anisimov, V. M.; Bugaenko, V. L.; Bobrikov, V. V.; Andreyev, A. M., LocalSCF method for semiempirical quantum-chemical calculation of ultralarge biomolecules. *The Journal of chemical physics* **2004**, *121* (3), 1266-70.
53. Freire, R. O.; Albuquerque, R. Q.; Junior, S. A.; Rocha, G. B.; de Mesquita, M. E., On the use of combinatory chemistry to the design of new luminescent Eu³⁺ complexes. *Chemical Physics Letters* **2005**, *405* (1-3), 123-126.
54. Dewar, M. J. S.; Thiel, W., Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99* (15), 4899-4907.

55. Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P., Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (13), 3902-3909.
56. Stewart, J. J. P. MOPAC. <http://openmopac.net/> (accessed 03/10/2016).
57. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorganic chemistry* **2005**, *44* (9), 3299-310.
58. Chemistry, S. C. MOPAC2012, 15.229L; 2012.
59. Stewart, J. J. P., Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry* **1989**, *10* (2), 209-220.
60. Freire, R. O.; da Costa, N. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., Sparkle/PM3 Parameters for the Modeling of Neodymium(III), Promethium(III), and Samarium(III) Complexes. *Journal of chemical theory and computation* **2007**, *3* (4), 1588-96.
61. (a) Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A., Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *The Journal of chemical physics* **1965**, *43* (10), S129-S135; (b) Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A., Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *The Journal of chemical physics* **1967**, *47* (6), 2026-2033.
62. Stewart, J. J., Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of molecular modeling* **2007**, *13* (12), 1173-213.
63. Freire, R. O.; Simas, A. M., Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). *Journal of chemical theory and computation* **2010**, *6* (7), 2019-23.
64. Stewart, J. J., Application of the PM6 method to modeling the solid state. *Journal of molecular modeling* **2008**, *14* (6), 499-535.
65. Stewart, J. J., Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of molecular modeling* **2013**, *19* (1), 1-32.
66. Dutra, J. D.; Filho, M. A.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J., Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. *Journal of chemical theory and computation* **2013**, *9* (8), 3333-3341.
67. Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J., RM1: a reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *J Comput Chem* **2006**, *27* (10), 1101-11.
68. Filho, M. A.; Dutra, J. D.; Cavalcanti, H. L.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O., RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. *Journal of chemical theory and computation* **2014**, *10* (8), 3031-7.
69. Dubbeldam, D.; Torres-Knoop, A.; Walton, K. S., On the inner workings of Monte Carlo codes. *Molecular Simulation* **2013**, *39* (14-15), 1253-1292.
70. Atkins, P.; Paula, J. d., *Físico Química*. 2010; Vol. 2.
71. Frysali, M. G.; Klontzas, E.; Tylanakis, E.; Froudakis, G. E., Tuning the interaction strength and the adsorption of CO₂ in metal organic frameworks by functionalization of the organic linkers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *227*, 144-151.
72. Leite, E. S. Simulação de Redes Porosas Metal-Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural. Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
73. Getman, R. B.; Bae, Y. S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q., Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 703-23.

74. Yu, J.; Xie, L. H.; Li, J. R.; Ma, Y.; Seminario, J. M.; Balbuena, P. B., CO₂ Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies. *Chemical reviews* **2017**, *117* (14), 9674-9754.
75. Rowsell, J. L.; Spencer, E. C.; Eckert, J.; Howard, J. A.; Yaghi, O. M., Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework. *Science* **2005**, *309* (5739), 1350-4.
76. Subramanian, N.; Oliveira, S. F. d., Algumas Considerações sobre a Regra de Hund e a Estrutura Eletrônica de Átomos no Ensino de Química. *Química Nova* **1997**, *20* (3), 313-318.
77. Binnemans, K., Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical reviews* **2009**, *109* (9), 4283-374.
78. Freeman, A. J.; Watson, R. E., Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. *Physical Review* **1962**, *127* (6), 2058-2075.
79. Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O., LUMPAC Lanthanide Luminescence Software: Efficient and User Friendly. *Journal of Computational Chemistry* **2014**, *35*, 772 - 775.
80. Dutra, J. D. d. L. LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio. Universidade Federal de Sergipe, 2014.
81. Dutra, J. D. d. L. LUMPAC: Desenvolvimento e Aplicação de um Pacote Computacional para o Estudo de Estruturas Luminescentes a Base de Európio. Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2017.
82. Bethe, H. A., Splitting of terms in crystals. *Annals of Physics* **1929**, *3*, 133-206.
83. Ofelt, G. S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of chemical physics* **1962**, *37* (3), 511-520.
84. Malta, O. L., Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *Journal of Luminescence* **1997**, *71* (3), 229-236.
85. Malta, O. L.; Gonçalves e Silva, F. R., A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, *54* (11), 1593-1599.
86. Lima, N. B.; Dutra, J. D.; Goncalves, S. M.; Freire, R. O.; Simas, A. M., Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes. *Scientific reports* **2016**, *6*, 21204.
87. de Oliveira, T. C.; Santos, H. P.; Lahoud, M. G.; Franco, D. F.; Freire, R. O.; Dutra, J. D. L.; Cuin, A.; de Lima, J. F.; Marques, L. F., Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission. *Journal of Luminescence* **2017**, *181*, 196-210.
88. Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; de Mello Donegá, C.; Alves, S., Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)3.2(dibenzyl sulfoxide). *Chemical Physics Letters* **1998**, *282* (3-4), 233-238.
89. Neese, F., The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2* (1), 73-78.
90. (a) de Oliveira, C. A. F.; da Silva, F. F.; Malvestiti, I.; Malta, V. R. d. S.; Dutra, J. D. L.; da Costa, N. B.; Freire, R. O.; Júnior, S. A., Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate. *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, *197*, 7-13; (b) Gomez, D. A.; Combariza, A. F.; Sastre, G., Quantum-chemistry calculations of hydrogen adsorption in MOF-5. *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2009**, *11* (40), 9250-8.
91. Stewart, J. J. P. *MOPAC2012*, Stewart Computational chemistry: 2012.

92. Daniel, C. R. A.; Rodrigues, N. M.; da Costa, N. B.; Freire, R. O., Are Quantum Chemistry Semiempirical Methods Effective to Predict Solid State Structure and Adsorption in Metal Organic Frameworks? *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (41), 23398-23406.
93. Stewart, J. J. MOPAC. <http://openmopac.net/> (accessed 18/05/17).
94. de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F., Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chemical Physics Letters* **1994**, *227* (3), 349-353.
95. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20* (9), 1638-1645.
96. Filho, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M., Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. *RSC Advances* **2013**, *3* (37), 16747.
97. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33-38.
98. Ottonelli, M.; Izzo, G. M.; Rizzo, F.; Musso, G.; Dellepiane, G.; Tubino, R., Semiempirical study of the electronic and optical properties of the Er(8-hydroxyquinolate)₃ complex. *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109* (41), 19249-56.
99. Dutra, J. D.; Bispo, T. D.; Freire, R. O., LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *J Comput Chem* **2014**, *35* (10), 772-5.
100. Ltda, L. Q. F. B., Bula do Cloridrato de doxorubicina aprovada pela ANVISA. 2016.
101. Zhu, L.-N.; Zhang, L. Z.; Wang, W.-Z.; Liao, D.-Z.; Cheng, P.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P., [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n: a novel blue luminescent coordination polymer constructed from BDC-bridged 1-D chains via interchain hydrogen bonds (BDC=1,4-benzenedicarboxylate). *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, *5* (12), 1017-1021.
102. Gaussian, I. *GaussView*, 4.1; 2006.
103. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: visual molecular dynamics. *Journal of molecular graphics* **1996**, *14* (1), 33-8, 27-8.
104. Rodrigues, M. O.; Paz, F. A.; Freire, R. O.; de Sa, G. F.; Galembeck, A.; Montenegro, M. C.; Araujo, A. N.; Alves, S., Modeling, structural, and spectroscopic studies of lanthanide-organic frameworks. *The journal of physical chemistry. B* **2009**, *113* (36), 12181-8.
105. de Andrade, A. V. M.; da Costa, N. B.; Simas, A. M.; de Sá, G. F., Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes of coordination number nine. *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *225* (1-2), 55-59.
106. Milani, R.; da Luz, L. L.; de Araújo, A. C. V.; Rodrigues, N. M.; Falcão, E. H. L.; de Azevedo, W. M.; da Costa, N. B.; Cardoso, M. B.; Freire, R. O.; Júnior, S. A., Improving the quantum efficiency of the lanthanide-organic framework [Eu₂ (MELL)(H₂O)₆] by heating: A simple strategy to produce efficient luminescent devices. *Journal of Luminescence* **2017**, *187*, 555-563.
107. Jr., J. H. M., Expectation and reality: The great war in the air. *Airpower Journal* **1996**, *10* (4).
108. Babarao, R.; Jiang, J., Molecular screening of metal-organic frameworks for CO₂ storage. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24* (12), 6270-8.
109. Venkataramanan, N. S.; Sahara, R.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y., Probing the structure, stability and hydrogen adsorption of lithium functionalized isorecticular MOF-5 (Fe, Cu, Co, Ni and Zn) by density functional theory. *International journal of molecular sciences* **2009**, *10* (4), 1601-8.
110. Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; VandeVondele, J., cp2k:atomistic simulations of condensed matter systems. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2014**, *4* (1), 15-25.

111. Dubbeldam, D.; Calero, S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q., RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation* **2015**, *42* (2), 81-101.
112. Martin, M. G.; Siepmann, J. I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (14), 2569–2577.
113. Li, S.; Chung, Y. G.; Simon, C. M.; Snurr, R. Q., High-Throughput Computational Screening of Multivariate Metal-Organic Frameworks (MTV-MOFs) for CO₂ Capture. *The journal of physical chemistry letters* **2017**, *8* (24), 6135-6141.
114. Qiu, Y.; Daignebonne, C.; Liu, J.; Zeng, R.; Kerbellec, N.; Deng, H.; Guillou, O., Four three-dimensional lanthanide coordination polymer constructed from benzene-1,4-dioxydiacetic acid. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360* (10), 3265-3271.
115. Yang, L.-R.; Song, S.; Zhang, H.-M.; Wu, L.-Z., Synthesis, characterization and thermal decomposition kinetics as well as evaluation of luminescent properties of several 3D lanthanide coordination polymers as selective luminescent probes of metal ions. *Synthetic Metals* **2012**, *162* (21-22), 1775-1788.
116. Trombe, J. C.; Jaud, J.; Galy, J., Synthesis and structure of [Ce₂(H₂O)₃](C₂O₄)_{2.5}(H₃C₂O₃) and Ce₂(C₂O₄)(H₃C₂O₃)₄: The latter structure presents an interesting new framework, with 2-fold interpenetration. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, *178* (4), 1094-1103.
117. Pizon, D.; Henry, N.; Loiseau, T.; Roussel, P.; Abraham, F., Synthesis, crystal structure and thermal behavior of two hydrated forms of lanthanide phthalates Ln₂(O₂C-C₆H₄-CO₂)₃(H₂O) (Ln=Ce, Nd) and Nd₂(O₂C-C₆H₄-CO₂)₃(H₂O)₃. *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, *183* (9), 1943-1948.
118. Ma, R.; Chen, C.; Sun, B.; Zhao, X.; Zhang, N., A new 3D metal-organic framework with (4, 8)-connected AlB₂ topology constructed from coordinated evolution of a C₃ symmetry ligand. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (9), 1532-1536.
119. Weng, S.-F.; Wang, Y.-H.; Lee, C.-S., New metal-organic frameworks of [M(C₆H₅O₇)(C₆H₆O₇)(C₆H₇O₇)(H₂O)] · H₂O (M=La, Ce) and [Ce₂(C₂O₄)(C₆H₆O₇)₂] · 4H₂O. *Journal of Solid State Chemistry* **2012**, *188*, 77-83.
120. Dhanya, V. S.; Sudarsanakumar, M. R.; Suma, S.; Ng, S. W.; Augustine, M. S.; Roy, S. M., Crystal structure, thermal decomposition, photoluminescence and magnetic studies of a new two dimensional metal-organic framework constructed from infinite chains of edge-sharing CeO₆(H₂O)₂(NO₃) polyhedron with bullet shaped channels. *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *35*, 140-143.
121. de Oliveira, C. A. F.; Silva, F. F. d.; Malvestiti, I.; Malta, V. R. d. S.; Dutra, J. D. L.; da Costa, N. B.; Freire, R. O.; Alves, S., Synthesis, characterization, luminescent properties and theoretical study of two new coordination polymers containing lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and succinate ions. *Journal of Molecular Structure* **2013**, *1041*, 61-67.
122. Zhu, X.; Gao, S.; Li, Y.; Yang, H.; Li, G.; Xu, B.; Cao, R., Syntheses, structures and photoluminescence of a series of lanthanide-organic frameworks involving in situ ligand formation. *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182* (3), 421-427.
123. Gu, Z.-G.; Chen, J.-H.; Chen, Y.-N.; Ying, Y.; Peng, H.-M.; Jia, H.-Y.; Wang, M.-F.; Li, S.-S.; Cai, Y.-P., A new 3D fluorescent lanthanide-organic framework containing helical chains and zigzag layers from mixed carboxylate ligands. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (1), 68-71.
124. Zhang, Z.-H.; Chen, S.-C.; Mi, J.-L.; He, M.-Y.; Chen, Q.; Wu, Z.-H.; Hu, Z.-J., 3-D pillared clay mimics of lanthanide-organic frameworks constructed from 5-fluoroisophthalic acid and 4,4'-bipyridine through hydrogen bonds. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13* (12), 1435-1438.

125. Yang, L.-r.; Song, S.; Zhang, H.-m.; Zhang, W.; Wu, L.-z.; Bu, Z.-w.; Ren, T.-g., 3D metal-organic frameworks polymers of Pr(III) and Eu(III) with pyridine-2,6-dicarboxylic acid: Synthesis, structure and luminescent properties. *Synthetic Metals* **2012**, *162* (3-4), 261-267.
126. Liu, Y.; Gao, L.; Lv, X.; Liu, J.; Hu, T., Construction of lanthanide/zinc coordination polymers: In situ ligand reactions and templated synthesis. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *19*, 15-18.
127. Alduhaish, O.; Li, B.; Nesterov, V.; Arman, H. D.; Alfooty, K.; Asiri, A. M.; Wang, H.; Chen, B., Two structurally different praseodymium-organic frameworks with permanent porosity. *Inorganic Chemistry Communications* **2014**, *45*, 89-92.
128. Zhang, D.-J.; Song, T.-Y.; Wang, L.; Shi, J.; Xu, J.-N.; Wang, Y.; Ma, K.-R.; Yin, W.-R.; Zhang, L.-R.; Fan, Y., Hydrothermal synthesis, structure and rare ferromagnetic property of a 3-D Nd(III) metal-organic framework based on mixed pyridine-2,5-dicarboxylic acid/nicotinic acid ligands. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362* (1), 299-302.
129. Zehnder, R. A.; Renn, R. A.; Pippin, E.; Zeller, M.; Wheeler, K. A.; Carr, J. A.; Fontaine, N.; McMullen, N. C., Network dimensionality and ligand flexibility in lanthanide terephthalate hydrates. *Journal of Molecular Structure* **2011**, *985* (1), 109-119.
130. Łyszczek, R.; Mazur, L., Structural characterization of lanthanide coordination polymers assembled from V-shaped 4,4'-oxybis(benzoate) ligand. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *15*, 121-125.
131. Calderone, P. J.; Plonka, A. M.; Banerjee, D.; Nizami, Q. A.; Parise, J. B., Lanthanide metal-organic frameworks based on a thiophenedicarboxylate linker: Characterization and luminescence. *Solid State Sciences* **2013**, *15*, 36-41.
132. Shi, Q.; Zhang, S.; Wang, Q.; Ma, H.; Yang, G.; Sun, W.-H., Synthesis and crystal structure of metal-organic frameworks $[\text{Ln}_2(\text{pydc}-3,5)_3(\text{H}_2\text{O})_9]\text{n}3\text{nH}_2\text{O}$ (Ln=Sm, Eu, Gd, Dy; pydc-3,5=pyridine-3,5-dicarboxylate) along with the photoluminescent property of its europium one. *Journal of Molecular Structure* **2007**, *837* (1-3), 185-189.
133. Yu, Q.; Zhou, X.; Liu, M.; Chen, J.; Zhou, Z.; Yin, X.; Cai, Y., Syntheses, characterization, and luminescence of two lanthanide complexes $[\text{Ln}_2(\text{acetate})_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Tb(1), Sm(2)). *Journal of Rare Earths* **2008**, *26* (2), 178-184.
134. Zhang, G.; Wang, Q.; Qian, Y.; Yang, G.; Shi Ma, J., Synthesis, characterization and photoluminescence properties of two new europium(III) coordination polymers with 3D open framework. *Journal of Molecular Structure* **2006**, *796* (1-3), 187-194.
135. Song, H.-H.; Li, Y.-J., Synthesis, crystal structure and luminescence properties of two novel lanthanide coordination polymers containing double chain. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361* (5), 1421-1425.
136. Sun, Y.-G.; Yu, W.; Wang, L.; Rong, S.-T.; Wu, Y.-L.; Ding, F.; Zhang, W.-Z.; Gao, E.-J., Synthesis, structures, and luminescence of lanthanide coordination polymers constructed from benzimidazole-5,6-dicarboxylate and oxalate ligands. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13* (4), 479-483.
137. Urbaneja, X.; Mercier, A.; Besnard, C.; Kundig, E. P., Highly efficient desymmetrisation of a tricarbonylchromium 1,4-dibromonaphthalene complex by asymmetric Suzuki-Miyaura coupling. *Chemical communications* **2011**, *47* (13), 3739-41.
138. Zhang, H.-B.; Peng, Y.; Shan, X.-C.; Tian, C.-B.; Ping, L.; Du, S.-W., Lanthanide metal organic frameworks based on octahedral secondary building units: Structural, luminescent, and magnetic properties. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (7), 1165-1169.
139. Zheng, B.; Zhang, D.; Peng, Y.; Huo, Q.; Liu, Y., Syntheses, structures and luminescence properties of two novel lanthanide metal-organic frameworks based on a rigid tetracarboxylate ligand. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *16*, 70-73.

140. Han, L.-J.; Kong, Y.-J.; Sheng, N.; Jiang, X.-L., A new europium fluoros metal–organic framework with pentafluorobenzoate and 1,10-phenanthroline ligands: Synthesis, structure and luminescent properties. *Journal of Fluorine Chemistry* **2014**, *166*, 122-126.
141. Cañadillas-Delgado, L.; Fabelo, O.; Pasán, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Ruiz-Pérez, C., All-cis-1,2,3,4,5,6-cyclohexanhexacarboxylate two-dimensional gadolinium(III) complexes: Synthesis, X-ray crystal structure and magnetic properties. *Polyhedron* **2010**, *29* (1), 188-195.
142. Zhang, L.; Lu, C.; Chen, S.; Yu, F.; Li, X.; Tan, J.; Yang, X., Synthesis, structure and properties of novel 3-D porous lanthanide-3, 4', 5-azobenzenetricarboxylate frameworks. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (1), 143-145.
143. Oliveira, C. K.; de Menezes Vicenti, J. R.; Burrow, R. A.; Alves, S.; Longo, R. L.; Malvestiti, I., Exploring the mechanism of in situ formation of oxalic acid for producing mixed fumarato-oxalato lanthanide (Eu, Tb and Gd) frameworks. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *22*, 54-59.
144. Li, X.; Zhang, Y.-B.; Shi, M.; Li, P.-Z., (4,4)- and (6,3)-2-D luminescent lanthanide(III) metal-organic frameworks constructed from tetrafluorosuccinate and 1,10-phenanthroline. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11* (8), 869-872.
145. Zheng, S.-R.; Cai, S.-L.; Yang, Q.-Y.; Xiao, T.-T.; Fan, J.; Zhang, W.-G., Two novel porous luminescent lanthanide-organic frameworks with new four-nodal (3,4)-connected network topology. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (6), 826-830.
146. Marques, L. F.; dos Santos, M. V.; Ribeiro, S. J. L.; Castellano, E. E.; Machado, F. C., Terbium(III) and dysprosium(III) 8-connected 3D networks containing 2,5-thiophenedicarboxylate anion: Crystal structures and photoluminescence studies. *Polyhedron* **2012**, *38* (1), 149-156.
147. Zhu, H.-L.; Xu, W.; Wang, J.-F.; Zheng, Y.-Q., Synthesis, crystal structures and properties of two supramolecular polymers constructed by lanthanide with pyridine-2,4,6-tricarboxylic acid. *Synthetic Metals* **2012**, *162* (13-14), 1327-1334.
148. Zhang, L.; Guo, J.; Meng, Q.; Pang, H.; Chen, Z.; Sun, D., Two novel isostructural Ln (III) 3D frameworks supported by 3,6-dibromobenzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid and in situ generated oxalate: Syntheses, characterization and photoluminescent property. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *26*, 51-55.
149. Bernini, M. C.; Brusau, E. V.; Narda, G. E.; Echeverria, G.; Fantoni, A.; Punte, G.; Ayala, A. P., Tapes of water hexamer clusters in the interlayer space of a 2D MOF: Structural, spectroscopic and computational insight of the confined water. *Polyhedron* **2012**, *31* (1), 729-737.
150. Zhang, G.; Zhao, X.; Dai, F.; Sun, D., Templated synthesis of a layered erbium-organic framework based on 4,6-dimethyl-5-nitroisophthalic acid (H₂dna). *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (6), 948-951.
151. Ye, J.; Li, W.; Zhao, L.; Li, H.; Gong, W.; Lin, Y.; Ning, G., Synthesis, structure and properties of a 3-D Yb(III) metal–organic framework constructed from rod-shaped molecular building blocks. *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *32*, 51-54.

10

ANEXOS e APENDICES

Anexo 1. Ficha com os critérios para avaliação de exame de qualificação, defesa de dissertação e defesa de tese dos cursos de mestrado e doutorado em química.

Apêndice 1. *Script* utilizado para a obtenção das distâncias e ângulos dos átomos de cada poliedro.

Apêndice 2. Lista das estruturas utilizadas no capítulo 3 com seus respectivos números de deposição e código CSD.

Apêndice 3. Artigos publicados vinculados à tese.

Anexo 1

CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DE EXAME DE QUALIFICAÇÃO, DEFESA DE DISSERTAÇÃO E DEFESA DE TESE DOS CURSOS DE MESTRADO E DOUTORADO EM QUÍMICA

O **CONSELHO** do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, no uso de suas atribuições legais, apresenta a relação de critérios utilizados na avaliação dos discentes submetidos aos Exames de Qualificação, Defesa de Dissertação e Defesa de Tese dos cursos de Mestrado e Doutorado em Química, os quais seguem:

- Apresentação oral do trabalho:
 - Estrutura, organização e clareza do material (*slides*) apresentado;
 - Capacidade oratória e domínio para transmitir a informação proveniente do seu trabalho;
 - Adequação do conteúdo e controle do tempo de apresentação.
- Documento:
 - Estrutura e organização do documento;
 - Clareza e uso adequado da linguagem científica;
 - Capacidade de discussão de resultados;
 - Revisão bibliográfica atualizada.
- Arguição:
 - Posicionamento e capacidade de resposta aos questionamentos;
 - Domínio do conteúdo do trabalho e dos conceitos a ele relacionado.

Conselho do PPGQ, 12 de maio de 2015

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr
PRESIDENTE

Apêndice 1

```
#!/bin/bash

# Script escrito por Nailton Martins Rodrigues para o cálculo dos ângulos dos poliedros de MOFs contendo
# lantanídeo
# Data de início 21/06/2016
echo "*****"
echo "*"      Esse script calcula a distância e o ângulo entre os átomos que      "*"
echo "*"      constituem o poliedro de uma estrutura com mais de um centro metálico  "*"
echo "*****"
echo " "
echo " "
echo "Qual o símbolo do ion central deste poliedro?"
read simb
echo "Qual o número do centro metálico que você deseja estudar?"
read num
echo "Qual o número de coordenação?"
read lg #numero de ligantes
i=1 #variável que irá contar os átomos do poliedro
j=1
pi=3.14159265 #valor de pi em radiano
echo "*****" >> medidas.dat
echo "*" MEPOL2016                               Escrito por: Nailton M. Rodrigues "*" >> medidas.dat
echo "*****" >> medidas.dat
echo " " >> medidas.dat
echo "MOFs contidas no diretório:">> medidas.dat
pwd >> medidas.dat
echo " " >> medidas.dat
echo "NUMERO DE COODENAÇÃO = \"$lg\" >> medidas.dat
echo " " >> medidas.dat
echo " " >> medidas.dat
echo "***** DISTÂNCIAS *****" >> medidas.dat
echo "CRISTAL          AM1          PM3          PM6          PM7          RM1 orbitais          RM1" >> medidas.dat
#escreve as distâncias no arquivo
while [ $i -le $lg ]; do #condição para ler o numero dos ligante
    echo "-----"
    echo "Digite o \"$i\"° átomo ligante"
    read lig[$i]
    for FILE in *.out ; do
        FILENAME="basename $FILE .out" #recebe o nome do arquivo sem a extensão
        x[$i]=$ (grep ' $num' '$simb' $FILENAME.out | tail -1 | awk '{print $3}')
        y[$i]=$ (grep ' $num' '$simb' $FILENAME.out | tail -1 | awk '{print $5}')
        z[$i]=$ (grep ' $num' '$simb' $FILENAME.out | tail -1 | awk '{print $7}')
        ligx[$i]=$ (grep "\($ {lig[$i]}          O\| $ {lig[$i]}          N\)" $FILENAME.out | tail -1 | awk '{print
$3}')
        ligy[$i]=$ (grep "\($ {lig[$i]}          O\| $ {lig[$i]}          N\)" $FILENAME.out | tail -1 | awk '{print
$5}')
        ligz[$i]=$ (grep "\($ {lig[$i]}          O\| $ {lig[$i]}          N\)" $FILENAME.out | tail -1 | awk '{print
$7}')
        eq1=`echo "scale=8; (((${x[$i]})-(${ligx[$i]}))^2)+(((${y[$i]})-(${ligy[$i]}))^2)+(((${z[$i]})-
(${ligz[$i]}))^2)" | bc`
        dis[$i]=`echo "scale=8; sqrt(sqrt($eq1^2))" | bc`
        echo "# $i ${dis[$i]}" >> $FILENAME.ion
        let j=j+1 #contador para a variável dis
    done
    let i=i+1 #contador i recebe +1
    j=1 #variável j volta a ser igual a 1
    echo " "
    echo "${dis[1]} ${dis[2]} ${dis[3]} ${dis[4]} ${dis[5]} ${dis[6]} ${dis[7]}" >> medidas.dat
done
echo " " >> medidas.dat
echo "***** ÂNGULOS EM GRAUS *****" >> medidas.dat
echo "          CRI          AM1          PM3          PM6          PM7          RM1o          RM1" >> medidas.dat
#####
##### MEDIDA DAS DISTANCIAS ENTRE LIGANTES E DOS ANGULOS #####
#####
na=1
i=1
j=1
```

```

n=0
while [ $i -le $lig ]; do
    let n=n+1
    let na=n+1 #variável que conta o segundo ligante
    while [ $na -le $lig ];do
        for FILE in *.out ; do
            FILENAME=`basename $FILE .out`
            lix[$i]=$ (grep "\ ( ${lig[$i]}      O\| ${lig[$i]}      N\)" $FILENAME.out| tail -
1 | awk '{print $3}'))
            liy[$i]=$ (grep "\ ( ${lig[$i]}      O\| ${lig[$i]}      N\)" $FILENAME.out| tail -1 |
awk '{print $5}'))
            liz[$i]=$ (grep "\ ( ${lig[$i]}      O\| ${lig[$i]}      N\)" $FILENAME.out| tail -1 |
awk '{print $7}'))
            ligx[$n]=$ (grep "\ ( ${lig[$na]}      O\| ${lig[$na]}      N\)" $FILENAME.out| tail -1 |
awk '{print $3}'))
            ligy[$n]=$ (grep "\ ( ${lig[$na]}      O\| ${lig[$na]}      N\)" $FILENAME.out| tail -1 |
awk '{print $5}'))
            ligz[$n]=$ (grep "\ ( ${lig[$na]}      O\| ${lig[$na]}      N\)" $FILENAME.out| tail -1 |
awk '{print $7}'))
            eq1=`echo "scale=8; ((((${lix[$i]})-(${ligx[$n]}))^2)+(((${liy[$i]})-
(${ligy[$n]}))^2)+(((${liz[$i]})-(${ligz[$n]}))^2))" | bc`
            dis[$j]=`echo "scale=8; sqrt(sqrt($eq1^2))" | bc`
            d1_i[$i]=$ (grep "# $i" $FILENAME.ion| awk '{print $3}'))
            d2_i[$na]=$ (grep "# $na" $FILENAME.ion| awk '{print $3}'))
            angla=`echo "scale=8; ((((${d1_i[$i]})^2)+(((${d2_i[$na]}))^2))-
((${dis[$j]})^2))/(2*(${d1_i[$i]})*(${d2_i[$na]}))" | bc`
            anglb=`echo "scale=8; a((sqrt(1-((($angla)^2)))/($angla))" | bc -l`
            ang[$j]=`echo "scale=2; ((($anglb)*(180))/($pi))" | bc`
            nang=`echo "scale=0; ((($anglb)*(180))/($pi))" | bc`
            if [ $nang -le 0 ]; then
                ang[$j]=`echo "scale=2; ((${ang[$j]})+(180))" | bc`
            else
                nada=1
            fi
            let j=j+1
        done
        echo "|1" $i-$symb-"1" $na"|" $ {ang[1]} $ {ang[2]} $ {ang[3]} $ {ang[4]} $ {ang[5]} $ {ang[6]}
$ {ang[7]} >> medidas.dat
        let na=na+1
        j=1
    done
    let i=i+1
done
echo " " >> medidas.dat
echo "***** ARQUIVOS UTILIZADOS NA ORDEM *****" >> medidas.dat
for FILE in *.out ; do
    FILENAME=`basename $FILE .out`
    echo "$FILENAME.out" >> medidas.dat
done
rm *.ion
xed medidas.dat

```

Apêndice 2

Número de Deposição	Código CSD	Referência
614802	PELNEA01	114
813792	NERCIY	115
254612	XAKVIP	116
254613	XAKVOV	116
809537	IJEJOX	117
809538	IJEJOX01	117
818363	UZIJJUJ	118
837059	CAPNOY	119
919525	DIMZIK	120
919696	XEZVOP	121
668577	YOSBOY	122
777810	INOJAX	123
786138	OXOQOI	124
821040	VAQSUD	125
835751	PEBNIV	126
989549	FOKYAH	127
989550	FOKYEL	127
639026	KIHTOL	114
659275	DITZEM02	128
786139	OXOQUO	124
789480	AMIXOK	129
809539	IJEKAK	117
831586	GEVMEA01	115
836559	QATQIN	130
891912	CIGFEF	131
624466	DICMOS	132
658052	QQQEMA03	133
786140	OXORAV	124
831587	NERDAR	115
269990	DAQRETO01	134
276733	KAYBAO01	134
648468	RIVSUL	135
668575	YOSBEO	122
721858	EPUREO	104
729230	YUYTIW	136
786141	OXOREZ	124
806187	UNIDUR	137
807988	EXOYIA	138
832604	VAQTAK	125
842067	QAWCIC	139
917252	BOSFIA	140
1037713	AZEBUE	5
624468	DICNAF	132
668576	YOSBIS	122

721857	EPURIS	104
729732	AGUGOZ	141
729733	AGUGUF	141
784391	INOVEN	142
821039	NERCOE	115
859852	WEFZIS	143
648469	RIVTAS	135
655773	WOFTOB	144
658053	QQQEMJ01	133
668580	YOSCEP	122
721859	GANHAG01	104
729233	YUYTOC	136
806186	UYOFIY	145
842068	QAWCOI	139
844396	RATRUB	146
891913	CIGFAB	131
849492	HEGTOE	147
856951	RATSAI	146
891409	GEPFAK	148
891914	CIGDUT	131
668578	YOSBUE	122
744748	YUYTUI	136
777811	OXORID	123
789479	AMIXIE	129
805692	LAFMOV01	149
809482	IZAYOY	150
836560	QATQOT	130
630419	KIHTIF	114
836561	QATQUZ	130
853531	TEYREW01	90a
853532	TEYREW	90a
641231	KIHTUR	114
789481	AMIXUQ	129
789482	DUPSIR01	129
789483	AMIYEB	129
849493	HEGTUK	147
891410	GEPFEO	148
919697	XEZVIJ	121
919772	FILSAW	151

Apêndice 3

Are Quantum Chemistry Semiempirical Methods Effective to Predict Solid State Structure and Adsorption in Metal Organic Frameworks?

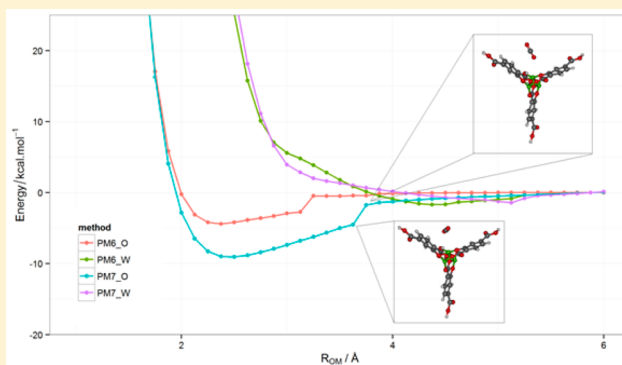
Carlos R. A. Daniel,[†] Nailton M. Rodrigues,[‡] Nivan B. da Costa Jr.,^{*,†,‡} and Ricardo O. Freire[‡]

[†]Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão SE, Brazil

[‡]Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão SE, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: Semiempirical quantum chemistry methods have been used mainly to treat organic and biological compounds with hundreds of atoms and problems involving larger systems. However, their use in the description of solids is still quite restricted. Our aim was to show that semiempirical methods can be used to study MOF (Metal–Organic Framework) systems. The present study analyzed the predictive power of AM1, PM3, PM6, and PM7 methods with respect to the calculation of up to 72 crystal structures of MOFs, and evaluated how the use of the algorithm MOZYME impacted the predictions. Our results showed that PM6 and PM7 methods yielded an accurate description of the geometric arrangement of these MOFs, also observing that MOZYME does not compromise the accuracy of these methods and, for larger systems (above 700 atoms), the computation time is reduced to about 50%. Supported by these results, we chose to evaluate whether the semiempirical methods can be applied to investigate gas adsorption, using a system theoretically and experimentally well investigated: Mg-MOF-74/CO₂. PM6 obtained a description for the geometry of host–guest interaction and adsorption enthalpy in agreement with traditional DFT, while PM7 is in agreement with experimental results and DFT estimates with the use of dispersion corrections.



INTRODUCTION

Carbon-based fossil fuels are currently responsible for most of the world's energy demands, and they are the main source behind the rising carbon dioxide (CO₂) emissions, whose environmental impact is drawing increasing attention concerning climate changes.¹ Various recent studies evaluate alternative means for fuel gas storage,^{2,3} such as hydrogen, but even though a shift toward cleaner energy sources is fundamental, a sudden move away from fossil fuels is unlikely to occur, due to the required changes for the current energy infrastructure.^{4,5} Therefore, efforts to mitigate the rising levels of CO₂ in the near future by developing efficient and cost-effective methods for carbon capture and storage are of high priority.⁴ Porous materials have been studied for both fuel gas storage and carbon capture.

A class of solid porous materials that has attracted increasing attention in the past decade includes organometallic structures known as MOFs (Metal–Organic Frameworks).⁶ They have emerged as a broad class of crystalline porous materials whose hybrid nature, arising from the arrangement of metal ions and organic ligands, makes these structures highly versatile because of the multiple combinations of these two components.⁷

Among the features that make MOFs a unique class of materials are their extraordinary porosity and surface area along with their tunable properties for specific applications depending

on the careful choice of their constituents. Thus, the interaction between the organic and inorganic parts ensures a variety of potential applications that encompasses areas as diverse as clean energy and drug delivery.^{8,9} Therefore, a deep knowledge about sorption properties is essential, and computational methods play an important role toward this purpose, considerably contributing to a rational design of new MOFs.^{10,11} Concerning quantum chemistry calculations, the binding energy is obtained using MOF fragments (clusters) to save computational time, or using periodic boundary conditions, which are too computationally demanding for expensive methods¹² such as MP2.

Currently, the most popular method for modeling MOFs using periodic boundary conditions is DFT, largely due to an excellent cost versus accuracy ratio. However, these methods have some weaknesses that should be pointed out. Even though DFT calculations include some dispersion correlation through the use of an exchange-correlation potential, they only account for local contributions to the electron correlation, and thus most of the common functionals do not appropriately describe long-range dispersion.¹³ The good description of host–guest interactions in sorption studies depends heavily on long-range

Received: June 11, 2015

Revised: September 17, 2015

Published: September 22, 2015

dispersion. More recently, DFT methods have developed two ways to avoid incorrect descriptions, which are (i) the advent of new functionals capable of capturing dispersion interactions,¹⁴ and (ii) the inclusion of an empirical dispersive correction¹⁵ to the DFT total energy.

Due to their crystalline character and to the presence of several hundred atoms, the theoretical treatment of MOFs by semiempirical methods is some orders of magnitude faster than DFT methods. This makes them suitable for larger MOF systems, which become computationally demanding with traditional DFT methods.

Semiempirical quantum chemistry methods are very simple, and their application to systems with increased size and complexity is now possible, even using computers with regular processors, with the suitable parallelization present in MOPAC 2012,¹⁶ and the implementation of algorithms with linear scaling such as MOZYME.¹⁷ Thus, the semiempirical methods are not merely used for studying systems with hundreds of atoms, but also for the investigation of diverse properties associated with systems with thousands of atoms, which has previously only been feasible in the light of classical mechanics.^{18–22}

Although the use of semiempirical methods to treat solids is still quite restricted, two papers were published^{23,24} in which the performance of PM6 and PM7 semiempirical methods was evaluated with a large number of organic and inorganic solids. The studies showed that these methods describe properties related to the structure of solids reasonably well, with emphasis on PM7. The most popular semiempirical methods (AM1,²⁵ PM3²⁶) also have limitations regarding long-range dispersion, but the more recent PM7 method and extensions for PM6 (PM6-DH+²⁷ and PM6-DH2^{28,29}) were introduced including the same empirical dispersion corrections found in latest DFT methods, and also terms that account for the hydrogen bonding. Consequently, these methods became suitable for adsorption studies involving MOF systems, particularly when the size of the system is computationally demanding for DFT methods.

Despite all the attention that MOFs have drawn and the computational efficiency of semiempirical methods, little interest has been given to the use of these methods to investigate such systems. There are only three publications applying semiempirical methods with periodic boundary conditions in recent years. One of them, that studies hydrogen adsorption in MOF-5,³⁰ showed that PM6 described the maximum adsorption capacity in agreement with experimental data, although the energy was overestimated in comparison with higher-level calculations, using MP2. The other two papers deal with MOFs whose metal ions are lanthanide^{31,32} and, consequently the semiempirical methods employed the Sparkle model^{33–36} to describe the solid structure of the systems containing Tm, Ce and Yb trivalent ions. These papers concluded that the Sparkle/PM3 method modeled better the crystallographic structures than Sparkle/PM6.

In this context, since many properties of a given system strongly depend on the good structural prediction, the present study initially assess the accuracy of AM1, PM3, PM6, and PM7 predicting the ground state geometry of a set of MOFs, also evaluating how the use of MOZYME¹⁷ impacted the accuracy of the methods.

Then we proceed to analyze the predictive power of semiempirical methods in describing the feasibility of CO₂ storage in Mg–MOF-74 using periodic boundary conditions,

and develop a model of Mg–MOF-74 by separately analyzing a cluster from a reported crystal structure.³⁷ The system has been explored both theoretically^{10,11,38} and experimentally,^{1,39–41} and is, therefore, a good choice for evaluation of the capacity of semiempirical methods.

METHODOLOGY

The crystal structure of various solids were taken from the Cambridge Structural Database (CSD)⁴² and optimized using periodic boundary conditions. For this purpose, the semiempirical calculations require that the used unit cell must be large enough to hold a sphere of at least a radius of 4 Å. In order to meet this condition, each lattice parameter was multiplied by an integer number (n_i) greater than one when necessary.

Calculations were performed using the MOPAC 2012 software,¹⁶ and the keyword GNORM = 1 that specifies the gradient norm requirement, which allows geometry optimization to exit as soon as the gradient drops below 1.0 kcal/mol/Å for AM1, PM3, and PM6 calculations. When using PM7, the convergence requires a larger gradient value and the same value recommended for protein calculations¹⁶ was used, GNORM = 5. In addition, the keywords MERS = (n_1, n_2, n_3) and LET DDMIN = 0.0 were used for all cases. The quantity n_i identifies how many times the lattice parameter was greater than the primitive value, and forces the use of a more refined grid.

Despite the inclusion of these keywords, some calculations stopped because the heat of formation remained essentially stationary after some time, while the gradient did not decrease below the suggested point. Finally, we used the keyword MOZYME, since some unit cells have many atoms. The effect of MOZYME on the estimated crystal structure was also evaluated, specifically for PM6 and PM7, using a subset of structures that have zinc and cadmium as metal centers.

In order to evaluate the accuracy of the semiempirical methods AM1, PM3, PM6, and PM7, relative to crystallographic structures, two parameters were used: (i) the RMSD (Root Mean Square Deviation), calculated after superposition of predicted geometries and X-ray structures and (ii) estimated density based on calculated unit cells compared with the experimental value. The RMSD of all structures was obtained using the VMD 1.9.1 software,⁴³ after the alignment of structures. Regarding the use of RMSD to compare predictions of the geometry of MOFs by semiempirical methods, this approach was chosen as an alternative to the more common way of comparing geometries via some geometrical parameters such as bond lengths, planar and dihedral angles, since minimal variations in a dihedral angle may cause substantial changes in the whole structure.

Results are presented using a boxplot that turns the comparisons among methods easier by allowing an overview of data distribution, displaying around which point the observations oscillate, and how disperse or asymmetric is the data set. The horizontal line inside the rectangle represents the median, while the base and the top of the box represent the first and third quartile. Each one is away from the median by a range that includes a quarter of the observations and, therefore, the very rectangle delimits an interval containing half of the values. The vertical line segments connect the box to two limits that correspond to the minimum and maximum values in the data set or, if there are any distant observations, delimits the points from which any possible values are considered outliers which, in turn, are represented by points beyond the box. These limits

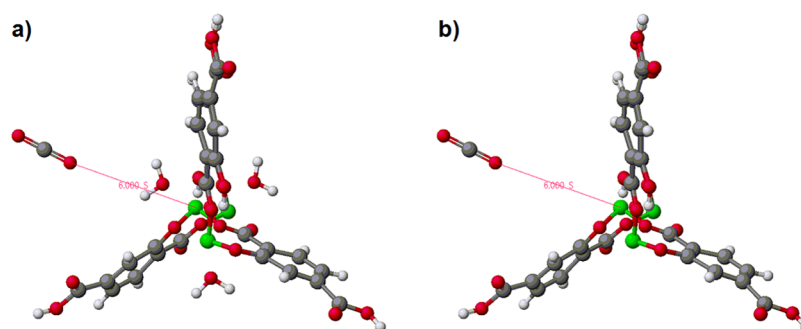


Figure 1. CO₂ molecule positioned near a fragment of Mg–MOF-74 in the presence (a) and absence of coordinated water (b). Assigned distance, between one of the oxygen atoms in CO₂ and one magnesium atom in the structure, assumed 41 values ranging from 6.0 to 1.0 Å.

deviate by no more than 1.5 times the height of the box. The average appears as a triangle.

In the following sections, in the evaluation of the semiempirical approach, we used those methods with the best observed results to describe CO₂ absorption by Mg–MOF-74. At first, a cluster with and without coordinated water molecules (open metal site) was isolated from the crystal structure of Mg–MOF-74, considered as the most important spot related to physical features controlling CO₂ binding (see Figure 1), like the model developed by Verma et al.⁴⁴ Figure 1a shows the cluster with coordinated water and Figure 1b presents the same cluster after removing water molecules.

The potential energy curves (PECs) were generated by scanning the distance (R_{OM}) between one oxygen atom of the CO₂ molecule and one Mg atom of the Mg–MOF-74 cluster, for both PM6 and PM7. The R_{OM} distance assumed 41 values, ranging from 6.0 to 1.0 Å with increments of 0.125 Å, freezing the crystallographic cluster structure, and using CO₂ conformation from each output as starting point in the following calculation. Thus, the angles were allowed to change freely according to interactions. In other words, the suggested approximation pathway does not follow a predetermined axis as it occurs in other works where the angles are fixed.^{45,46} After that, in order to find the bottom of the curve, the distance that provided the lowest value among the obtained energies was selected for another calculation, however without imposing any restrictions about host–guest distance, so that the CO₂ molecule finds its equilibrium position.

The minimum energy configuration was used in the next step to build the initial unit cell geometry for the complex MOF-CO₂ with the open metal site, and full structure relaxation was performed without any restrictions (Figure 2). At this stage, the calculations were carried out using both periodic boundary conditions and the MOZYME function. Additionally, PM6-DH2 calculations were realized with PM6 geometry. PM6-DH2 included corrections for dispersion and hydrogen bonding.

The adsorption enthalpy relative to the interaction of a CO₂ molecule and a magnesium atom in the metal center of a unit cell of IRMOF-74 was estimated by the equation:

$$\Delta H = [\Delta H(\text{MOF-CO}_2) - \Delta H(\text{MOF}) - n\Delta H(\text{CO}_2)]/n$$

With $\Delta H(\text{MOF-CO}_2)$ representing the enthalpy of formation of a unit cell whose metal-CO₂ proportion is 1:1, $\Delta H(\text{MOF})$ is the open-site IRMOF-74 unit cell enthalpy of formation, $\Delta H(\text{CO}_2)$ corresponds to the enthalpy of formation of an isolated CO₂ molecule, and n is the number of CO₂ molecules in the unit cell.

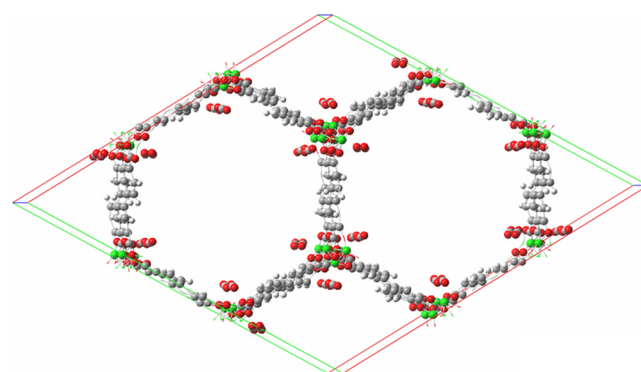


Figure 2. Mg–MOF-74 unit cell with CO₂ molecules near metal sites in accordance with previously observed results for activated cluster.

RESULTS AND DISCUSSION

First, it is worth recalling that a lower RMSD value would in principle indicate a better fit. However, there is no objective criteria in the literature to determine when the RMSD should be considered low or high. Therefore, in order to provide an insight on how the quality of fitting reflects into RMSD, Figure 3 exhibits the configuration of the crystal [Cd(dca)₂(κN_{py}-

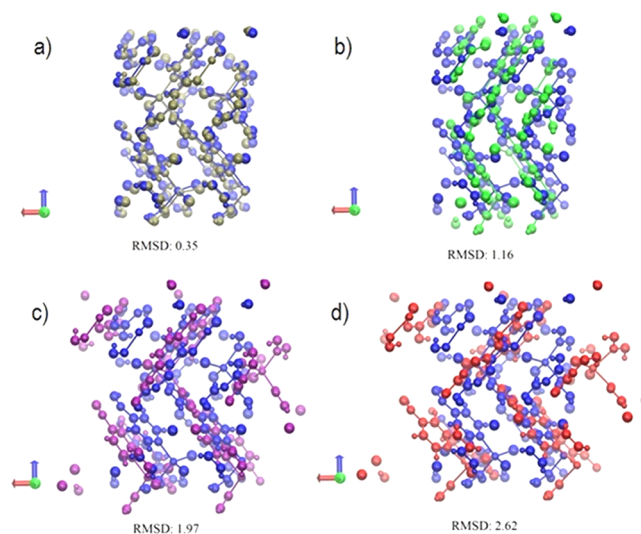


Figure 3. Different values of RMSD (Å) associated with the superposition of structure ETOFEZ (CSD Code) predicted using (a) PM7 (brown), (b): PM6 (green), (c): PM3 (purple) and (d): AM1 (red) semiempirical methods with respect to the experimental arrangement (blue).

pytz)₂(H₂O)₂] (pytz =4-pyrid-yl) (CSD refcode: ETOFEZ), for which the different methods produced very distinct RMSD values. In Figure 3, we observe the superposition of crystallographic and theoretical structures calculated by different methods, with RMSD values ranging from below 0.5 to above 2.5 Å. In Figure 3, parts a and b, minimal distortions can be observed (RMSD were respectively 0.35 and 1.16 Å) while in both Figure 3, parts c and d, calculated atom positions were far from the crystallographic sites (RMSD values were 1.98 and 2.62 Å). On the basis of these observations, RMSD values close to 1.0 Å will be considered here as indicative of good fitting, whereas those close to 2.0 Å will indicate a poor fitting. Please see Supporting Information (Figures S1–S4) for additional examples.

The latest semiempirical methods (PM6 and PM7) are parametrized for virtually the entire periodic table, while AM1 and PM3 methods are parametrized only for a few elements. Thus, 28 structures were first selected, with only the elements that allow comparisons between all methods.

Figure 4 shows the comparison of RMSD values obtained with the selected semiempirical methods. The shape of the box

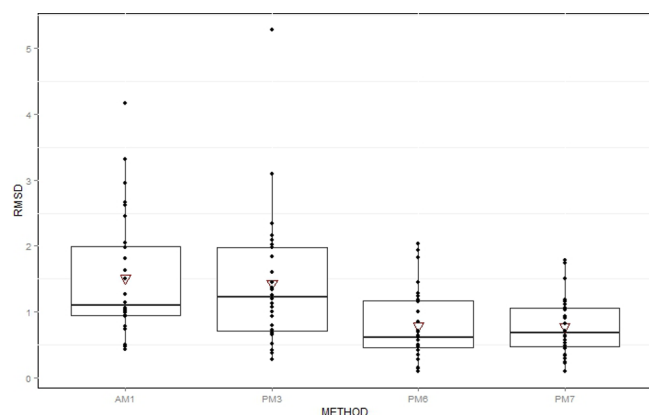


Figure 4. Distribution of RMSD values for 28 structures using AM1, PM3, PM6, and PM7.

indicates that AM1 and PM3 produced more variable results, while PM7 gave the least variable results of all. The mean RMSD for AM1 was the largest observed, 1.52 Å, followed by PM3 with 1.44 Å, while PM6 yielded a mean RMSD of 0.79 Å, and PM7 showed the lowest mean of 0.77 Å. The medians are ordered according to the means, being somewhat lower than the average values, especially for AM1 and PM3 that presented outliers in the upper portion of the data, above 4.00 Å. The presence of outliers is often associated with larger differences between average and median values. The PM6 and PM7 methods present more than half of the estimates below 1.00 Å, while the median of AM1 and PM3 were higher than this same point. Therefore, the result suggests that PM6 and PM7 had a better performance in the description of 28 MOFs.

Thus, PM6 and PM7 were selected for a more detailed comparison, including a larger set of structures with different chemical elements, adding up to 72 MOFs. Figure 5 indicates that both methods had a median below 1.0 Å and similar variability, including observations very close to 0.0 Å. However, the two methods produced some values exceeding 3.0 Å, which are highlighted in Figure 3 as outliers. The presence of several outliers once again produces a mean value (1.05 Å for PM6 and 0.98 Å for PM7) higher than the median (0.76 and 0.81 Å for

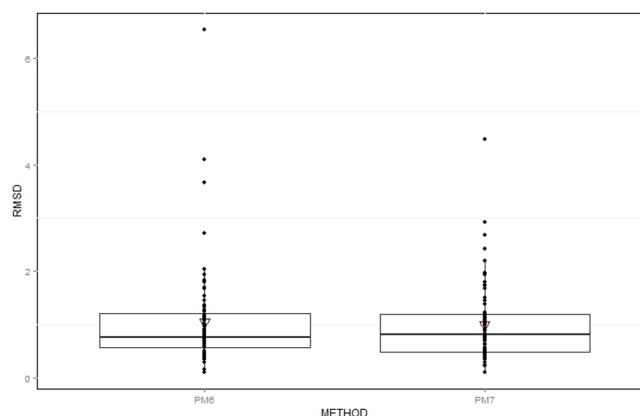


Figure 5. Distribution of RMSD values for 72 structures using PM6 and PM7.

PM6 and PM7, respectively). All those outliers observed with PM6 correspond to structures with cobalt as a metal center, which suggests that the performance of these methods is strongly correlated with the type of metal present in the structure. For PM7, some structures with copper, iron, and manganese resulted in outliers.

The next step was to compare MOFs containing the same metal. Zn- and Cd-containing MOFs were selected for this task due to the higher number of available structures (20 and 15, respectively), also including the MOZYME function in order to evaluate its effect on the accuracy of estimations and computational cost. Figure 6 shows that the performance of

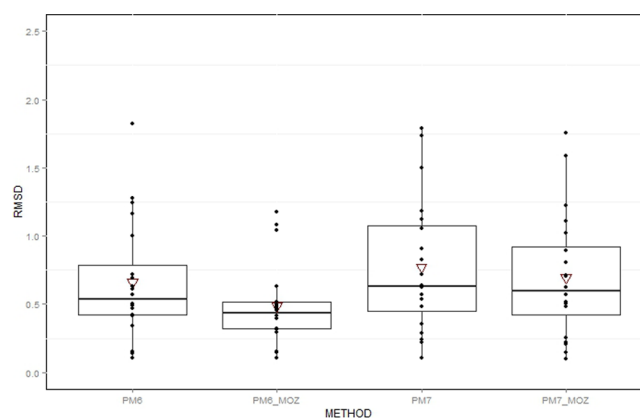


Figure 6. Distribution of RMSD values for PM6 and PM7, with and without using MOZYME, for 20 structures with zinc metal sites.

both methods is quite reasonable, and the results obtained with PM6 were slightly better than those with PM7, especially when MOZYME was used, which can be verified by the lower dispersion shown in the boxplot. The third quartile shows that 75% of the observations are close to 1.0 for both methods, and that the use of MOZYME with PM6 lead to a value close to 0.5 Å. Mean values obtained for PM6 and PM7, both with and without MOZYME, respectively, were 0.66, 0.77, 0.49, and 0.70 Å. The median ranged from 0.44 Å in the case of PM6 with MOZYME, up to 0.62 Å with PM7, the other two values being very close to 0.5 Å. For both, PM6 and PM7, the use of MOZYME did not impair results, provided the lowest RMSD values and little variability.

The results obtained from structures with cadmium as metal center are shown in Figure 7. The RMSD values were not as

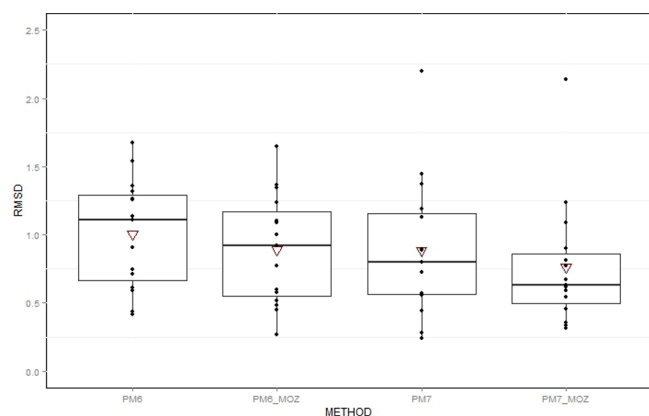


Figure 7. Distribution of RMSD values for PM6 and PM7, with and without using MOZYME, for 16 structures with cadmium metal sites.

low as those observed in the previous scenario, showing medians above 0.5 Å and a reasonable dispersion. The mean values are 1.00 and 0.89 Å for PM6 and PM7, and 0.89 Å for PM6 and 0.76 Å for PM7 using MOZYME.

Once again, the use of MOZYME technique produces a lower mean and less variability, but this small difference is not enough to argue for its use, and the limited number of analyzed structures does not allow a definition of which method has a better performance. However, we have no evidence that MOZYME has caused any negative impact on the performance of the methods.

In addition to RMSD calculations, the estimated densities obtained with PM6 and PM7 for 72 structures were compared with the crystallographic density observed in the initial setting used in the calculations. Figure 8 shows the correlation of

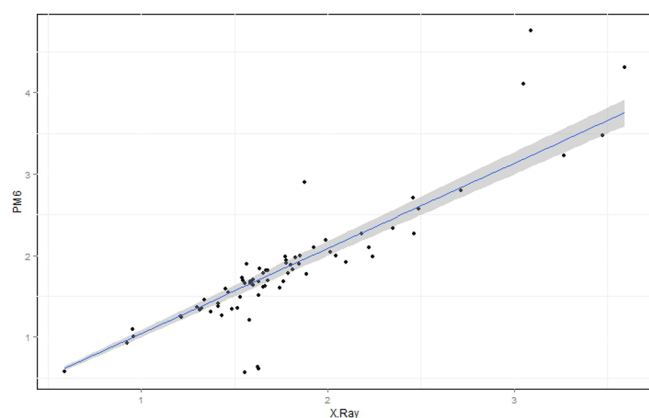


Figure 8. Comparison between crystallographic and estimated densities (g/cm^3) using PM6 method.

crystallographic and estimated densities by the PM6 method ($R^2 = 0.800$), while Figure 9 compares the crystallographic data with the results of PM7 ($R^2 = 0.802$). Both methods produced estimates close to the original values. That can be associated with the pattern formed by the cloud of points close to a straight line crossing the origin at 45° . However, PM7 showed fewer distant observations. The blue line corresponds to the regression model fitted to describe the crystallographic density estimations based on the method estimates, and the gray area corresponds to the 95% confidence region.

It is interesting to note that the occurrence of outliers for the RMSD, as seen in Figure 3, is not necessarily associated with a

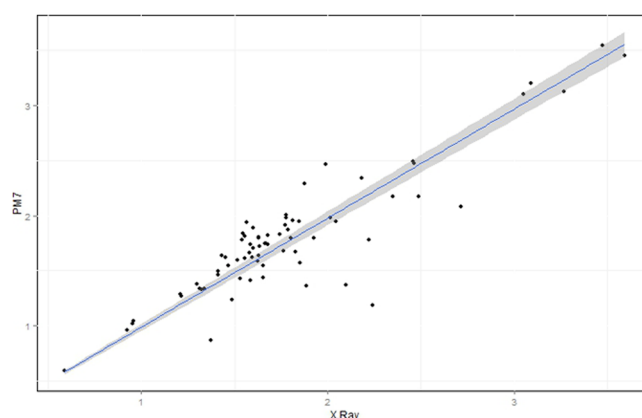


Figure 9. Comparison between crystallographic and estimated densities (g/cm^3) using the PM7 method.

large error in estimated density, i.e., knowing only the difference between experimental and estimated density is not enough to judge the quality of the prediction. This is because some structures may exhibit severe distortions without, however, serious changes in density. For example, the prediction for the structure $[\text{Co}_4(\text{BPTC})_2(\text{H}_2\text{O})_8]13\text{H}_2\text{O}$ (BPTC = 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylate) (CSD refcode: OXITOF) by PM6 method, which yielded a RMSD of 3.67 Å, shows clear distortions with respect to the experimental structure, but in Figure 8, the point corresponding to its experimental density ($1.434 \text{ g}/\text{cm}^3$) and its estimate ($1.259 \text{ g}/\text{cm}^3$) appears next to the line that represents the model fitted for PM6.

The change in computational time for 28 structures with the use of MOZYME was then assessed. The detail shown in Figure 10 with PM6 results, suggests that computational time

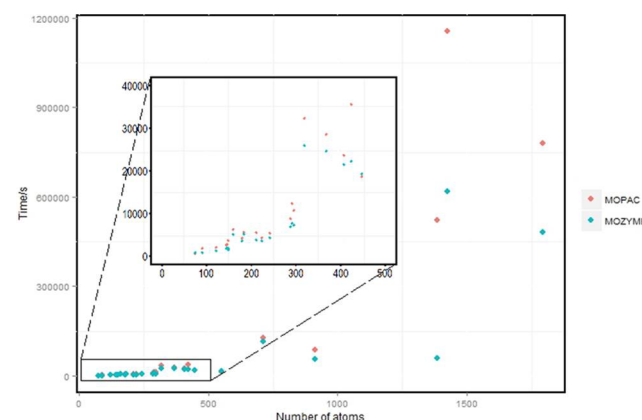


Figure 10. Computation times observed for 28 structures using PM6 with and without the use of MOZYME.

for structures containing up to 500 atoms is shortened, in most cases, with the use of MOZYME. Only 3 out of 23 structures needed more time when MOZYME was used and, for these 23 structures, the computational time was 79% of the time obtained without its use, on average. Indeed, for larger structures, MOZYME calculations were even faster, averaging 56% of the observed time with MOPAC.

Thus, it can be seen with the increasing number of atoms in the cluster that the methodology actually accomplishes what it is supposed to, that is, it allows calculations involving systems

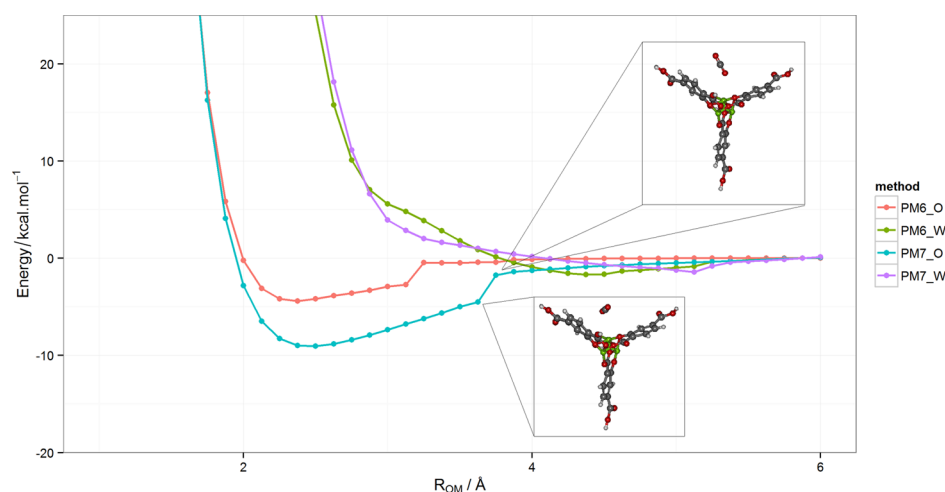


Figure 11. Estimated reaction pathways for a CO₂ molecule approaching a representative cluster of open-site (O) and hydrated (W) Mg-IRMOF-74, using PM6 and PM7.

with many atoms and the relative economy of computational resources grows with the size of the structure.

Given that semiempirical methods successfully reproduce structural properties for a set of MOFs, and the use of MOZYME algorithm allows the treatment of large unit cells, the next step was to evaluate just how well these methods perform to model the interaction of these structures with guest molecules in a process of adsorption. For that purpose, it was considered Mg-IRMOF-74 in the CO₂ adsorption.

Figure 11 presents the PEC for a CO₂ molecule approaching the structure of a cluster of IRMOF-74 with and without water in the first coordination sphere, using both PM6 and PM7 methods. In both methods, the PEC for the hydrated structure is repulsive, except for a flat potential well at large distance. However, the PEC for activated cluster shows a discontinuity and the equilibrium position around 3.5 and 2.5 Å, respectively. The discontinuity occurred because the CO₂ carbon interacts with the carboxyl oxygen of the framework which is the secondary site⁴¹ (see inset in Figure 11). The same behavior is observed for the red curve. This result suggests that CO₂ adsorption is stronger when the IRMOF-74 is activated, in agreement with experimental data and DFT calculations.³⁷

Table 1 shows that PM6 underestimated the binding energy between Mg-MOF-74/CO₂ in comparison with the ab initio

The distance and angle arrangements previously found were used to assemble a unit cell in which CO₂ occupies all the metal sites. The optimization procedure considered the case in which the entire structure is completely relaxed. Table 2 shows the estimates obtained with semiempirical and DFT methods, both using periodic boundary condition, along with experimental results. Regarding the adsorption enthalpy ($-\Delta H$), just as with the DFT methods (PBE, PW91, B3LYP), PM6 also underestimates the experimental values, but the use of PM6-DH2 from geometry obtained with PM6 significantly improves the estimate, while PM7 provided values comparable to results from DFT calculations that accounts for dispersion interactions, being a good approximation for experimental values.

Concerning geometric configurations, semiempirical methods gave Mg-CO₂ values in agreement with DFT and experimental results. Alternatively, PM6 presented a shorter distance and wider metal-CO₂ angle than PM7. The PM6 Mg-O(CO₂) distance is shorter than those presented by DFT and experimental data, while it is longer for PM7, and the Mg-O-C angle is underestimated for both. The O-C-O angle in the CO₂ molecule is even closer to the experimental values than that from DFT results. It is interesting to note that Wu et al.⁴⁷ report that the results using Mg-IRMOF-74/CO₂ are consistent with those observed by Dietzel et al.⁴⁸ for Ni-MOF-74 using X-ray diffraction, as should be expected, since Mg-MOF-74 is isostructural to Ni-MOF-74. A DFT calculation reported by Valenzano et al.,¹⁰ confirmed the experimental evidence and Poloni et al.¹¹ suggest based on experiments of Wu et al. that the O(CO₂)-Mg(MOF) distance is 2.289 Å and the Mg-O-C angle is 112.8°. Once again, it is clear how the lack of dispersion correction interferes with calculated interaction energies, without any noticeable impact over geometric estimates.

The change in Mg-MOF-74 cell parameters after CO₂ adsorption was also compared with computational and experimental results in Table 3. PM7 is the method that presented the highest deviation in cell parameter but, while DFT and PM6 calculation suggest that adsorption causes a small increase in the cell size, it is interesting to note that PM7 is the only method that suggests a very small decrease, in agreement with experimental data.

Table 1. Bond Energies (kcal/mol) Estimated Using DFT and Semiempirical Methods

method	bond energies (kcal/mol)
B3LYP ³⁷	7.35
M06 ³⁷	11.92
B97D ³⁷	9.00
B3LYP+D ¹⁰	10.32
MP2/aug-cc-pVTZ ¹⁰	11.20
PM6	4.33
PM7	9.63

and DFT estimates, while PM7 was in agreement with DFT calculation with dispersion force correction (B97D and B3LYP +D). A similar divergence is found between B3LYP and B3LYP +D, and that also highlights the effect caused by the inclusion of dispersion correction when estimating interaction energies.

Table 2. Comparison between Formation Enthalpy and Geometric Parameters for CO₂ Interaction with Mg–MOF-74

method	−ΔH (kcal/mol)	distance (Å) O(CO ₂)–(Mg)MOF	angle (deg) O–C–O	angle (deg) Mg–O–C
PM6-MOZ ^a	4.34 (7.20)	2.250	173.2	118.3
PBE ¹¹	4.35	2.317	177.2	133.7
PBE ³⁸	5.09	2.332	177.1	130.7
PW91 ³⁸	5.76	2.371	178.2	132.6
B3LYP ¹⁰	4.35	2.351	178.2	131.4
PM7-MOZ	11.63	2.392	173.5	102.02
PBE+D2 ¹¹	9.20	2.286	175.9	130.1
vdW-DF ¹¹	9.67	2.361	177.4	131.9
vdW-DF ³⁸	10.16	2.354	177.6	128.2
vdW-optB88 ¹¹	11.92	2.274	176.5	130.0
vdW-PBE ¹¹	13.92	2.291	175.9	129.7
vdW-DF2 ¹¹	8.93	2.326	177.4	132.0
vdW-C09 ¹¹	12.44	2.259	175.5	129.2
B3LYP+D ¹⁰	9.91	2.310	178.0	129.4
experimental	11.23, ¹ 9.31, ³⁹ 9.55–10.27 ⁴⁰	2.310, ¹ 2.302 ⁴¹	172.0, ⁴¹ 160.5 ⁴⁷	129.0, ¹ 129.0 ⁴¹

^aIn parentheses, the binding energy calculated with PM6-DH2//PM6.

Table 3. Cell Parameters (Å) and Cell Volumes (Å³) for Mg–MOF-74 Empty and Loaded with CO₂

	method	A	c	volume
open-site	PM6	25.424	6.811	3795.6
	PM7	25.063	6.838	3687.4
	B3LYP ¹⁰	26.109	6.969	4114.0
	B3LYP+D ¹⁰	26.212	6.932	4125.0
	Exp. ⁴⁷	25.881	6.879	3990.0
MOF/CO ₂	PM6	25.423	6.852	3821.6
	PM7	24.562	6.992	3676.5
	B3LYP ¹⁰	26.097	7.007	4133.2
	B3LYP+D ¹⁰	26.236	6.992	4168.3
	Exp. (0.64CO ₂ /Mg) ⁴⁷	25.854	6.889	3988.0

CONCLUSIONS

In this study, which considered a significant and varied test set of crystallographic structures of MOFs (72 structures), the PM6 and PM7 semiempirical methods showed encouraging results in the description of the geometric arrangement of MOFs, as shown with RMSD values, also producing good density estimates. However, the results also showed that the identity of the metal center had a significant effect on the performance of these methods. In our opinion, this suggests that both methods were parametrized for each metal individually, and therefore, they do not have the same level of accuracy for all systems.

We also analyze the use of MOZYME function. The results suggest that the use of MOZYME had no negative effect on the values, and furthermore this function reduced the calculation time remarkably for larger systems, allowing the calculation of structures with over a thousand atoms. Therefore, problems of more interest like the evaluation of binding energy of host–guest interaction from both structural and energetic viewpoints can be treated.

With that in mind, we chose to study the Mg–MOF-74/CO₂ system to evaluate the feasibility of semiempirical methods in describing adsorption problems, as this system has been explored both theoretically and experimentally. We found that the estimates show slight deviations from experimental values, comparable to those obtained using DFT methods, acknowledging the importance of dispersion force corrections and giving a sample of semiempirical methods performance to

address this type of system. These results suggest that semiempirical methods can be considered a useful tool in adsorption studies involving MOFs, especially for larger systems.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05599.

Additional tables containing RMSD, unit cell lattice (a, b, c, α, β, γ) parameters, and density values, obtained with X-ray measures and using semiempirical methods for different metal centers. Additional figures displaying examples of how RMSD correlates with geometric representation. Some examples of input and output from Mg–IRMOF-74 calculations using MOPAC (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel: +55 79 2105-6650; fax: +55 79 2105-6651; e-mail: nbcj@ufs.br (N.B.d.C.).

Author Contributions

The manuscript was written through contributions from all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

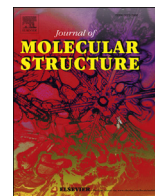
We appreciate the financial support from the Brazilian agencies and foundations: CNPq, CAPES, and FAPITEC-SE.

REFERENCES

- (1) Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Palomino, G. T.; Areán, C. O.; Bordiga, S. Computational and Experimental Studies on the Adsorption of Co, N₂, and CO₂ on Mg–MOF-74. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11185–11191.
- (2) Duren, T.; Bae, Y. S.; Snurr, R. Q. Using Molecular Simulation to Characterize Metal–Organic Frameworks for Adsorption Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237–47.
- (3) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Hydrogen Storage in Microporous Metal–Organic Frameworks. *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.

- (4) Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. Evaluating Metal–Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Via Temperature Swing Adsorption. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3030–3040.
- (5) Rubin, E. S.; Chen, C.; Rao, A. B. Cost and Performance of Fossil Fuel Power Plants with CO₂ Capture and Storage. *Energy Policy* **2007**, *35*, 4444–4454.
- (6) Grajciar, L.; Nachtigall, P.; Bludský, O.; Rubeš, M. Accurate Ab Initio Description of Adsorption on Coordinatively Unsaturated Cu₂ and Fe₃ Sites in MOFs. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 230–238.
- (7) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *112*, 673–674.
- (8) Mani-Biswas, M.; Cagin, T. Insights from Theoretical Calculations on Structure, Dynamics, Phase Behavior and Hydrogen Sorption in Nanoporous Metal Organic Frameworks. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *987*, 42–56.
- (9) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *112*, 1232–1268.
- (10) Valenzano, L.; Civalieri, B.; Sillar, K.; Sauer, J. Heats of Adsorption of CO and CO₂ in Metal–Organic Frameworks: Quantum Mechanical Study of CPO-27-M (M = Mg, Ni, Zn). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21777–21784.
- (11) Poloni, R.; Smit, B.; Neaton, J. B. CO₂ Capture by Metal–Organic Frameworks with Van Der Waals Density Functionals. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4957–4964.
- (12) Getman, R. B.; Bae, Y. S.; Wilmer, C. E.; Snurr, R. Q. Review and Analysis of Molecular Simulations of Methane, Hydrogen, and Acetylene Storage in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2012**, *112*, 8581–8589.
- (13) Johnson, E. R.; Mackie, I. D.; DiLabio, G. A. Dispersion Interactions in Density-Functional Theory. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 1127–1135.
- (14) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Non-covalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- (15) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (16) <http://www.openmopac.net>. (accessed August 8, 2015).
- (17) Stewart, J. J. P. Application of Localized Molecular Orbitals to the Solution of Semiempirical Self-Consistent Field Equations. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 133–146.
- (18) Titmuss, S. J.; Cummins, P. L.; Bliznyuk, A. A.; Rendell, A. P.; Gready, J. E. Comparison of Linear-Scaling Semiempirical Methods and Combined Quantum Chemical/Molecular Mechanical Methods Applied to Enzyme Reactions. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 169–176.
- (19) Ren, L.; Martin, C. H.; Wise, K. J.; Gillespie, N. B.; Luecke, H.; Lanyi, J. K.; Spudis, J. L.; Birge, R. R. Molecular Mechanism of Spectral Tuning in Sensory Rhodopsin Ii⁺. *Biochemistry* **2001**, *40*, 13906–13914.
- (20) Ohno, K.; Kamiya, N.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Sakurai, M. Effects of Hydration on the Electronic Structure of an Enzyme: Implications for the Catalytic Function. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8161–8162.
- (21) Kurita, N.; Sengoku, Y.; Sekino, H. Electronic Properties of DNA Binding Site in Transcription Ompr Family: Semiempirical Molecular Orbital Calculations. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 583–589.
- (22) Dobes, P.; Rezac, J.; Fanfrlik, J.; Otyepka, M.; Hobza, P. Semiempirical Quantum Mechanical Method Pm6-Dh2x Describes the Geometry and Energetics of Ck2-Inhibitor Complexes Involving Halogen Bonds Well, While the Empirical Potential Fails. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8581–9.
- (23) Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173–1213.
- (24) Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-Optimization of Parameters. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1–32.
- (25) Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- (26) Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.
- (27) Korth, M. Third-Generation Hydrogen-Bonding Corrections for Semiempirical QM Methods and Force Fields. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3808–3816.
- (28) Řezáč, J.; Fanfrlik, J. i.; Salahub, D.; Hobza, P. Semiempirical Quantum Chemical Pm6Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1749–1760.
- (29) Korth, M.; Pitoňák, M.; Řezáč, J.; Hobza, P. A Transferable H-Bonding Correction for Semiempirical Quantum-Chemical Methods. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 344–352.
- (30) Gomez, D. A.; Combariza, A. F.; Sastre, G. Quantum-Chemistry Calculations of Hydrogen Adsorption in MOF-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9250–9258.
- (31) Oliveira, C. A. F. d.; Silva, F. F. d.; Malvestiti, I.; Malta, V. R. d. S.; Dutra, J. D. L., Jr.; da Costa, N. B.; Freire, R. O.; Júnior, S. A. Effect of Temperature on Formation of Two New Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of Tm(III)-Succinate. *J. Solid State Chem.* **2013**, *197*, 7–13.
- (32) de Oliveira, C. A. F.; da Silva, F. F.; Malvestiti, I.; Malta, V. R. d. S.; Dutra, J. D. L.; da Costa, N. B., Jr.; Freire, R. O.; Alves, S., Jr. Synthesis, Characterization, Luminescent Properties and Theoretical Study of Two New Coordination Polymers Containing Lanthanide Ce(III) or Yb(III) and Succinate Ions. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1041*, 61–67.
- (33) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Modeling Rare Earth Complexes: Sparkle/Pm3 Parameters for Thulium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 138–141.
- (34) Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. Sparkle/Pm3 Parameters for Praseodymium(III) and Ytterbium(III). *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *441*, 354–357.
- (35) Freire, R. O.; Simas, A. M. Sparkle/Pm6 Parameters for All Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2019–2023.
- (36) Dutra, J. D.; Filho, M. A.; Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. Sparkle/Pm7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3333–3341.
- (37) Yu, J.; Balbuena, P. B. Water Effects on Postcombustion CO₂ Capture in Mg-MOF-74. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3383–3388.
- (38) Dzuba, A. L.; Lin, L. C.; Kim, J.; Swisher, J. A.; Poloni, R.; Maximoff, S. N.; Smit, B.; Gagliardi, L. Ab Initio Carbon Capture in Open-Site Metal–Organic Frameworks. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 810–816.
- (39) Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. Highly Efficient Separation of Carbon Dioxide by a Metal–Organic Framework Replete with Open Metal Sites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 20637–40.
- (40) Dietzel, P. D. C.; Besikiotis, V.; Blom, R. Application of Metal–Organic Frameworks with Coordinatively Unsaturated Metal Sites in Storage and Separation of Methane and Carbon Dioxide. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362.
- (41) Queen, W. L.; Brown, C. M.; Britt, D. K.; Zajdel, P.; Hudson, M. R.; Yaghi, O. M. Site-Specific CO₂ Adsorption and Zero Thermal Expansion in an Anisotropic Pore Network. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24915–24919.

- (42) Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380–388.
- (43) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. Vmd - Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- (44) Verma, P.; Xu, X.; Truhlar, D. G. Adsorption on Fe-Mof-74 for C1–C3 Hydrocarbon Separation. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12648–12660.
- (45) Pankewitz, T.; Klopper, W. Ab Initio Modeling of Methanol Interaction with Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18917–18926.
- (46) Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. Highly Accurate Coupled Cluster Potential Energy Curves for the Benzene Dimer: Sandwich, T-Shaped, and Parallel-Displaced Configurations. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10200–10207.
- (47) Wu, H.; Simmons, J. M.; Srinivas, G.; Zhou, W.; Yildirim, T. Adsorption Sites and Binding Nature of Co₂ in Prototypical Metal-Organic Frameworks: A Combined Neutron Diffraction and First-Principles Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1946–1951.
- (48) Dietzel, P. D.; Johnsen, R. E.; Fjellvag, H.; Bordiga, S.; Groppo, E.; Chavan, S.; Blom, R. Adsorption Properties and Structure of Co₂ Adsorbed on Open Coordination Sites of Metal-Organic Framework Ni₂(Dhtp) from Gas Adsorption, Ir Spectroscopy and X-Ray Diffraction. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2008**, 5125–7.



Host-guest interaction of ZnBDC-MOF + doxorubicin: A theoretical and experimental study



Iane B. Vasconcelos^a, Kaline A. Wanderley^a, Nailton M. Rodrigues^b, Nivan B. da Costa Jr.^b, Ricardo O. Freire^{b,*}, Severino A. Junior^{a,**}

^a Department of Elemental Chemistry, Federal University of Pernambuco – UFPE, 50590-470 Recife, PE, Brazil

^b Pople Computational Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Federal University of Sergipe – UFS, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 August 2016

Received in revised form

9 November 2016

Accepted 10 November 2016

Available online 12 November 2016

Keywords:

ZnBDC-MOF

Doxorubicin

Host-guest interaction

Theoretical simulation

ABSTRACT

The incorporation of drugs in biodegradable polymeric particles is one of many processes that controllably and significantly increase their release and action. In this paper, we describe the synthesis and physicochemical characterization of ZnBDC-MOF + doxorubicin (DOXO@ZnBDC) and the system's effectiveness in the sustained release of the drug doxorubicin. An experimental and theoretical study is presented of the interaction between the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF and the drug doxorubicin (DOXO). The synthesis was characterized by elemental analysis and X-ray powder diffraction (XRPD). The experimental incorporation was accomplished and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), XRPD and UV–Vis (ultraviolet–visible) spectrophotometry. Based on an analysis of the doxorubicin release profile, our results suggest that the drug delivery system showed slower release than other systems under development. Studies of cytotoxicity by the MTT method showed good results for the system developed with antineoplastic doxorubicin, and together with the other results of this study, suggest the successful development of a MOF-based drug delivery system.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The research and development of new drugs has increased because of the diminishing effectiveness and limitations of currently available drugs. These limitations involve kinetic distribution and active release [1]. Different strategies have been proposed, accelerating the search for more up-to-date and effective therapeutic approaches aimed at improving existing drugs. Different materials such as dendrimers, polymeric micelles, nanoparticle ceramics, magnetic nanoparticles, gold nanoparticles, and others [2,3] are aimed at (i) protecting antitumor drugs from destruction by the immune system, (ii) inducing drugs to remain longer in the bloodstream, facilitating their availability against mobile targets, and (iii) reducing the toxicity and adverse effects caused by conventional drugs.

One of the drugs used in medical oncology is doxorubicin (DOXO), which is designed to kill tumor cells but is also toxic [4,5].

Doxorubicin, an antineoplastic agent, is an anthracycline class chemotherapy drug naturally produced from bacteria of the species *Streptomyces peucetius* [6]. In general, the mechanism of action of this class of drugs includes interactions with deoxyribonucleic acid (DNA) by intercalation between the base pairs of nucleic acids [7–9]. These drugs can be administered intravenously or intravesically. Studies in this field have found a rapid decline in plasma levels, accompanied by a slow decline in urinary and biliary function [10]. This fact motivates the development of an alternative form of DOXO therapy.

A promising approach for the development of drugs with ideal pharmacokinetic properties is the use of nanomaterials - well-defined crystallinity, high surface area, kinetic and thermodynamic stability, high porosity, low density and, more recently, adjustable chemical functionality, affording excellent therapeutic properties [11,12]. These materials have been tested in vitro and in vivo for diagnosis and therapy. Huxford et al. (2010) studied the incorporation and release of bioactive agents linked to nanoMOF-101 (Fe) [11]. Over the last five years, several research groups have focused their efforts on the development of biomaterials that involve coordination networks or metal-organic frameworks (MOFs). Recently, the ZIF-8 MOF has proved to be an excellent

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: rffreire@ufs.br (R.O. Freire), salvesjr@ufpe.br (S.A. Junior).

therapeutic support material, encapsulating a substantial amount of fluorouracil drug shown to be stable in important organic conditions at different levels of pH [13]. DOXO was also incorporated and steadily released in this MOF, providing potential antitumor activity against human promyelocytic leukemia cells (HL-60) [14].

In this paper we present an experimental and theoretical study of the host-guest interaction of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF and DOXO drug. The synthesis was characterized by elemental analysis and X-ray powder diffraction (XRPD). The experimental inclusion was accomplished and characterized by FTIR, XRPD and UV–Vis spectroscopy. We also study the DOXO loading, release profile and cytotoxicity in vitro. Theoretical tools were used to understand and explain the interactions between DOXO molecules and $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF.

2. Experimental section

2.1. Chemicals and materials

Terephthalic acid (H_2BDC) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) was supplied by Sigma-Aldrich, anhydrous sodium hydroxide (NaOH, 97%) by Dinâmica Química Ltda, and hydrochloride doxorubicin (Rubi-dox) by the pharmaceutical chemical laboratory Bergamo. The chemicals were used as received, without further purification.

2.2. General instrumentation

Elemental analysis was performed in a CE Instruments CHNS EA1110 analyzer. FT-IR spectra were recorded from KBr pellets (in the spectral range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) using a Bruker IFS 66 FTIR spectrometer. X-ray powder diffraction patterns were recorded at room temperature using a Bruker D8 Advance diffractometer with DAVINCI design, equipped with a rotating copper anode ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5404\text{ \AA}$, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.5444\text{ \AA}$, $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1} = 0.5$). Intensity data were collected in step scanning mode in the range of 5 to 50° (2θ), step size of 0.01° of 0.01° , Soller slit with 2.5° of divergence, scattering slit of 0.5° and receiving slit of 0.3 mm . $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ calculated X-ray powder pattern was performed using the crystal structure model described by Guilera et al. [15], and the software GSAS [16–19].

2.3. Synthesis of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

$[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Sodium terephthalate (Na_2BDC) was obtained by mixing terephthalic acid (H_2BDC) and NaOH in water, at a ratio of 1:2, after precipitation in ethanol. A mixture of Na_2BDC (0.25 mmol , 0.053 g), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50 mmol , 0.148 g) and H_2O (approx. 6 mL) was stirred for 10–15 min. The suspension was transferred to a 10 mL IntelliVent reactor, which was placed inside a CEM Discover Focused™ Microwave Synthesis S-Class System operating at 120°C , where it was left for 10 min. The reactions were performed under constant magnetic stirring (controlled by the microwave device), while monitoring the temperature and pressure inside the vessels. A constant air flow (pressure of approx. 10 bar) ensured strict temperature control inside the vessel. A high yield of the final compound was obtained (approx. 90%, based on the ligand) after washing in water, acetone and air-drying. Anal. Calc. for $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{Zn}$ (%): C 36.17, H 3.04. Found (%): C 36.01; H 3.12. Selected FT-IR data (cm^{-1}): 3322 (w), 3243 (s), 1650 (w), 1577 (s), 1504 (s), 1405 (s), 1367 (s), 1307 (w), 1014 (w), 854 (s), 748 (s), 570 (w), 511 (w). Temperature ranges and observed weight loss: $140\text{--}178^\circ\text{C}$ (approx. 6.8%), $179\text{--}206^\circ\text{C}$ (approx. 6.8%) and $207\text{--}600^\circ\text{C}$ (approx. 55.8%) [20].

2.4. Incorporation of doxorubicin

DOXO loading was performed by stirring 0.034 g of the dehydrated powder in 4 mL of aqueous solution (Ultrapure water) containing 0.1 g of DOXO for 1 day, as described by Vasconcelos et al. [14]. After the drug was inserted, the remaining ultrapure water was removed by freeze-drying for 2 days. The amount of DOXO adsorbed in the porous solids was estimated by means of FTIR, XRPD, and UV–Vis spectroscopy.

2.5. In vitro study of drug loading and release profile

The drug adsorbed in $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ was quantified in a Varian Cary 50 UV–Vis single-beam spectrophotometer. This material was centrifuged and used to quantify the concentration of the drug. Because the DOXO@ZnBDC system is water-insoluble, the percentage of adsorbed mass of doxorubicin was determined by subtracting the amount of its initial mass from its final mass incorporated for use. The DOXO was quantified based on its calibration curve in water.

A sample of DOXO@ZnBDC was added to a dissolution medium containing 900 mL of deionized water at $37.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, which was stirred at 96 rpm until full release occurred, or within 48 h from the beginning of testing. An aliquot volume was collected for every 2 mL of dissolution medium. Sampling was performed at various intervals over a period of 48 h .

2.6. Cytotoxic activity

Cytotoxicity studies were carried out on human pulmonary mucoepidermoid carcinoma (NCI-H292), human colorectal adenocarcinoma (HT-29) and human breast adenocarcinoma (MCF-7) cell lines. The cells were maintained in DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's medium) (Sigma). All the cell lines were supplemented with 10% fetal calf serum (GIBCO), 1% antibiotic solution (penicillin 1000 IU mL^{-1} + streptomycin 250 mg mL^{-1}) and 1% L-glutamine (200 mM). The experiments were analyzed according to their averages and standard deviations in GraphPad Prism. Each sample was tested in duplicate.

The cytotoxicity tests were performed per the protocol established by the Cell Culture Laboratory of the Department of Antibiotics of UFPE. The cytotoxicity tests were performed using the 3-(4,5-dimethyl-2-thiazolyl)-2,5-diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT) (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO/USA) reduction assay, described by Mosmann [21]. In all the experiments, tumor cells were plated in 96-well plates (105 cells mL^{-1}). The tested compound ($0.1\text{--}25\text{ mg mL}^{-1}$) and DMSO dissolvent (1%) were added to each well and incubated for 72 h . Control groups received the same amount of DMSO. After 69 h of treatment, 25 mL of MTT (5 mg mL^{-1}) was added. After 3 h , the MTT-formazan product was dissolved in 100 mL of DMSO, and the absorbance was measured at 595 nm in a microplate reader spectrophotometer. DOXO ($0.01\text{--}5\text{ mg mL}^{-1}$) was used as the positive control. The data are presented as IC50 values, whose 95% confidence intervals (CI 95%) were obtained by nonlinear regression.

2.7. Computational methods

Theoretical chemistry has been used in this field of research to explain various experimental observations. Some works have used theoretical tools to gain a better understanding of guest-host interactions, particularly when the focus of the study is gas storage [22,23]. Two possibilities are available: the DFT method [22,23], in which plane waves replace the base set, and semiempirical methods [24], both of which have advantages and disadvantages.

DFT is the more widely used method, which is why more information about its use is available in the literature [20,21]. When plane waves are used to replace the base set, the computational cost is more acceptable, although the accuracy of the results is unreliable. The semiempirical procedure for study of systems in solid phase was proposed in 2008 by Stewart [24]. Notwithstanding, semiempirical models present an interesting balance between lower computational effort and considerable accuracy. For this reason, in this study, we used semiempirical quantum chemical models to examine the interaction between the DOXO and $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF.

All the calculations of the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ structure involved the solid phase. The lattice points in the crystallographic structure were duplicated only in one direction to meet the calculation requirements. The next step consisted in identifying the atom to be used as atom 1, plus three other atoms into which atom 1 would translate; these three atoms were renamed “Tv.” All the atoms that were not located at the lattice point (0,0,0) were deleted and the remaining Cartesian coordinates were saved to build the MOPAC [25] input file. The AM1 [26], PM3 [27,28], PM6 [29] and PM7 [30] quantum chemical models are associated with the semiempirical approach to simulate the solid state structures proposed by Stewart in 2008 [24], and were used here to predict the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ solid state structure.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

The $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ synthesis process was first developed in 1999 by Guilera et al. [15], by means of precipitation for 24 h. In 2001, the same compound was obtained by Edgar et al., [31] in the solid-state transformation of zinc 1,4-benzenedicarboxylates mediated by hydrogen-bond-forming molecules. In 2002, Zhu et al. [32] obtained $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ from BDC salt and zinc in methanol for 30 min. In 2011, this method was modified by Wanderley et al., [20] aiming to devise a simple, rapid and efficient methodology with greater reproducibility [20]. In fact, the hydrothermal reaction in a 1:2 ligand metal ratio resulted in excellent materials.

The metal-organic framework structure consisting of Zn^{2+} centers connected to two BDC residues by oxygen atoms forms a linear 1-D structure and the coordination sphere of the metal cation is completed by two water molecules forming a polyhedron described by a distorted tetrahedron. The supramolecular structure of the crystal is formed by connecting the 1-D polymer chain by π - π stacking and a series of hydrogen bonds. The lamellar zigzag

structure of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Fig. 1) promotes strong π interactions, which increase the applicability of this material because of the geometrical shape and chemical properties of its surface design.

The structure of doxorubicin is composed of aromatic rings that can interact strongly with the π - π stacking in zig-zag of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Fig. 2 show the X-ray powder patterns of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, DOXO, and DOXO@ZnBDC complex.

X-ray diffraction powder patterns of DOXO@ZnBDC complex present an amorphous band of commercial DOXO between 15° and 25° , which elucidates the presence of DOXO in the DOXO@ZnBDC complex. Another important feature in the X-ray powder patterns is that there is no significant difference between the patterns, indicating that the interactions existent between the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and DOXO is a superficial interaction.

FTIR spectra of DOXO, $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and DOXO@ZnBDC complex were recorded (Fig. 3).

The DOXO has characteristic peaks at 3441 cm^{-1} of N–H bond, at 2936 cm^{-1} of C–H axial deformation, at 1635 cm^{-1} of carboxylic C–O bond, and at $100\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ associated to the stretching of the alcohol group [14]. The $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ has markedly the vibrational mode of O–H bond at 3243 cm^{-1} , C–O carboxylic bond of BDC residue of the ligand at 1577 cm^{-1} to symmetric stretching and at 1367 cm^{-1} to asymmetric stretching [20]. However, the signals observed in the infrared spectrum of DOXO@ZnBDC complex apparently contain only the peaks of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, indicating the more significant presence of the crystalline metal-organic framework than of amorphous doxorubicin.

3.2. Theoretical simulations

The cell parameters calculated by each semiempirical method, as well as the theoretical density, were compared with the respective crystallographic values, and the results are presented in Table 1.

The comparison between calculated and crystallographic cell parameters are accomplished based on mean percentage error considering two different sets: (i) for a, b and c parameters; (ii) alpha, beta and gamma parameters. For the first set, the percentage error obtained from AM1, PM3, PM6 and PM7 method are 38, 27, 2 and 4% respectively. For the second set, the percentage error are: 23, 19, 1 and 9%. As consequence, AM1 and PM3 unitary cell volume

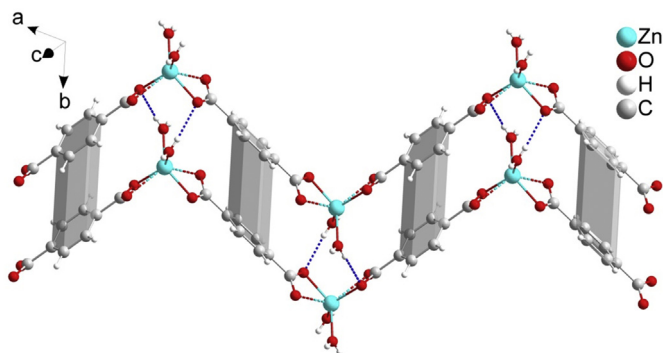


Fig. 1. Offset π - π stacking structure of adjacent 1-D chains (gray polyhedrons) and the hydrogen bond (blue dotted line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

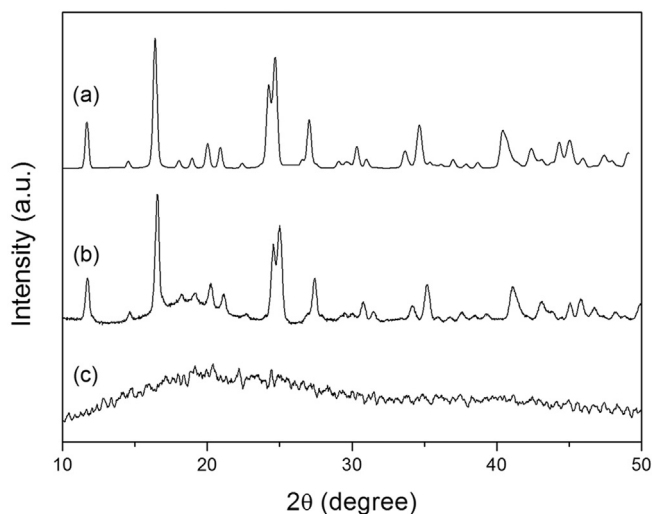


Fig. 2. Rietveld refinement of $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (a) and XRPD patterns of DOXO@ZnBDC complex (b) and DOXO (c).

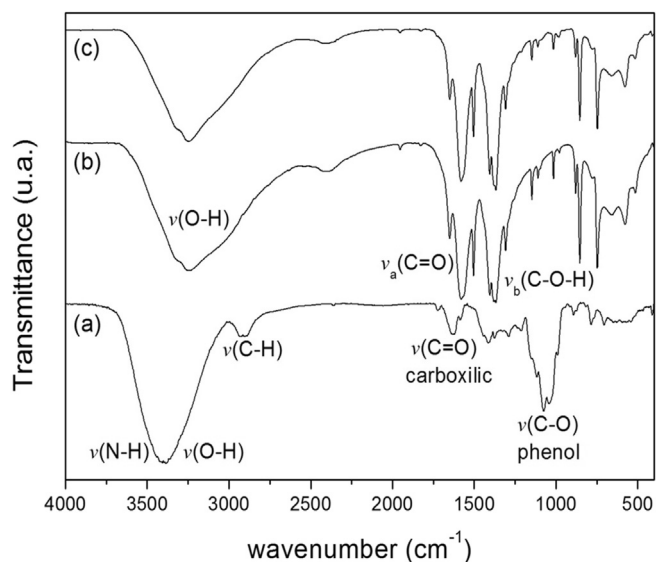


Fig. 3. Infrared spectra of DOXO (a), [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n (b) and DOXO@ZnBDC complex (c).

Table 1
Comparison between crystallographic and calculated cell parameters for ZnBDC MOF.

Structure ZnBDC	RMS ^a	a	b	c	α	β	γ	Density (g/cm ³)
Crystallographic	—	14.950	5.003	12.162	90.00	103.65	90.00	1.995
AM1	3.3305	22.412	6.573	16.186	119.40	117.96	69.75	0.972
PM3	2.3876	20.628	6.088	14.666	113.07	114.10	70.97	1.163
PM6	0.3999	14.834	4.865	11.957	90.37	100.21	89.48	2.077
PM7	1.0788	14.000	4.994	11.670	86.52	84.31	93.83	2.182

^a Root mean square.

are more larger than crystallographic PM6 and PM7 structures. This fact can be explained due a higher repulsion forces simulated for these methods. This fact causes a great distortion in the calculated structures for AM1 and PM3 methods.

A more specific analysis about the PM6 and PM7 accuracy shows that beyond PM6 method presents more accurate in the prediction of the a, b, c, alpha, beta and gamma parameters, this method predict with more accurate the ZnBDC density. The percentage error obtained with PM6 and PM7 methods were 4% and 9% respectively. Based on the results left no doubt that the PM6 method is the most accurate for the study of the ZnBDC system, so this model was used to study the DOXO@ZnBDC interaction.

To study the adsorption of DOXO applied to the surface of [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n, we assumed a finite depth in direction defined by lattice parameter “a”, but periodic conditions in the other two directions defined by the lattice parameters “b” and “c”. The adsorption of DOXO on [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n is studied considering the π-π stacking interaction between the aromatic ring of DOXO and the aromatic rings of the [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n surface (see Fig. 1).

All the semiempirical calculations were performed using the MOPAC2012 package [25]. In this process, we used the following keywords: PRECISE – criteria to be increased by 100 times; XYZ – Cartesian coordinate system to be used; BFGS – use the BFGS geometry optimizer; GNORM = 1.0 – calculation stops when the gradient norm drops below 1.0.

The binding energy of DOXO on the [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n surface was calculated using the following equation:

$$\Delta_{\text{bind}}H = \Delta_{\text{complex}}H - (\Delta_{\text{surface}}H + \Delta_{\text{DOXO}}H)$$

where, $\Delta_{\text{complex}}H$, $\Delta_{\text{surface}}H$ and $\Delta_{\text{DOXO}}H$ are the enthalpy of formation of the adsorption complex of the [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n surface and DOXO, respectively.

Theoretical simulations were performed in an attempt to understand the host-guest interactions. The solid state calculations performed by the PM6 semiempirical method were in good agreement with the experimental data. As can be seen in Fig. 4, the interlamellar distances between two aromatic rings obtained by PM6 were only 0.01 Å smaller than the experimental value.

Based on the information obtained from X-ray powder analysis, the incorporation of DOXO in the [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n structure was simulated considering the interaction between rings. The DOXO structure was inserted between two lamellae. This way, we ensure that the interaction existent between the [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n and DOXO is superficial (see Fig. 5).

Fig. 5 shows a simulated adsorption of the DOXO in the surface of MOF. Four DOXO molecules are considered in this fragment. However, due to the structure's high symmetry, only two DOXO molecules are visible. It is possible to note that the interaction is

limited to the terminal aromatic ring of the DOXO. In this way we understand that the DOXO molecules interact only with the surface of the material. An analysis of Fig. 6 makes clear that the structure is stabilized through the π-stacking interactions.

The PM6 simulation in solid phase suggests that the

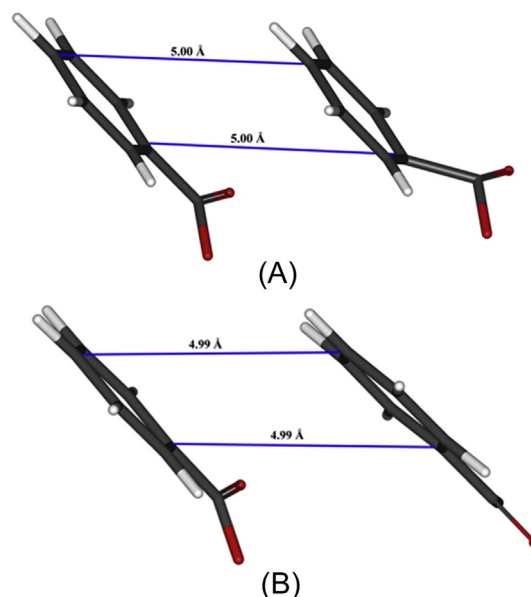


Fig. 4. (A) Crystallographic and (B) theoretical interlamellar distances.

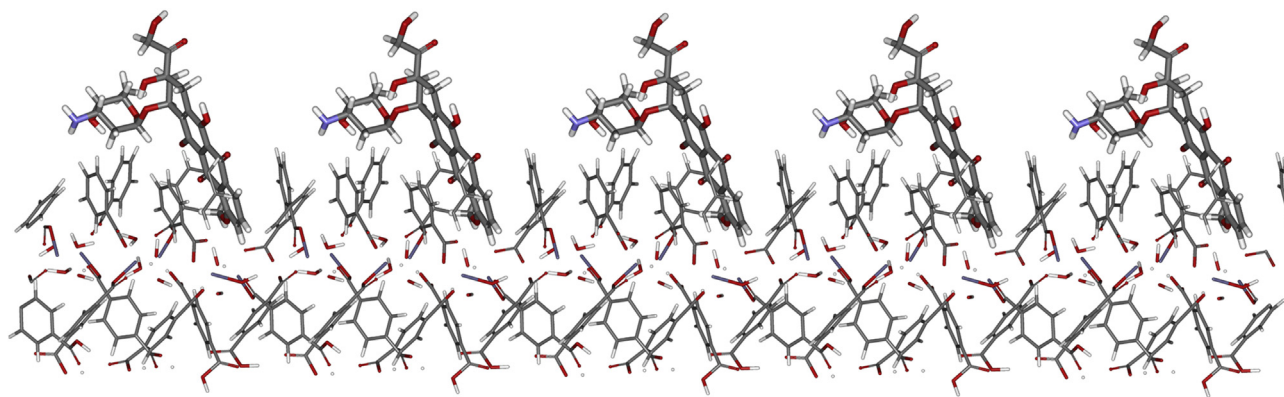


Fig. 5. Simulated adsorption of the DOXO in surface of MOF by means of PM6 calculation.

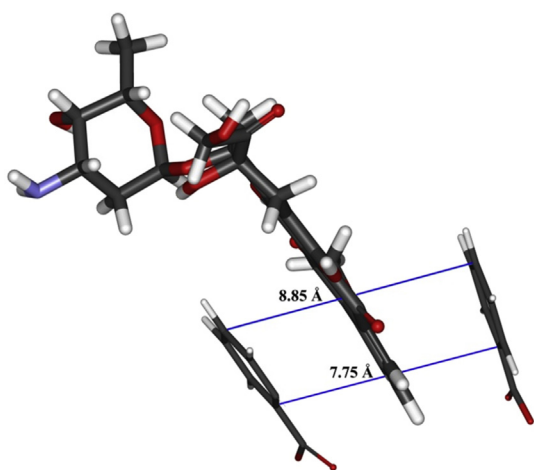


Fig. 6. PM6 simulation of the interaction between DOXO and $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

incorporation of DOXO causes an increase in interlamellar distance. The distance increased from 5.0 Å to 7.5 Å (Fig. 6).

The PM6 simulation also enabled an analysis of the energy of the guest (DOXO)-host ($[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) interaction based on the calculated enthalpy of formation of each species. In this analysis, we considered the interaction between a single molecule of DOXO and the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ structure. Initially, the enthalpy of formation of each species was calculated independently. The enthalpy of formation of DOXO was -417.5 kcal, and that of the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF was 2181.77 kcal. Then, still using the PM6 method, the enthalpy of formation of the guest-host system was calculated considering the incorporation of DOXO, as illustrated in Figs. 5 and 6, i.e., established by π -stacking interactions. The calculated enthalpy of formation of the guest-host system was -2615.72 kcal. Therefore, as can be seen, the enthalpy of formation of the guest-host system was 16.45 kcal lower than the sum of the individual energies of DOXO and $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. This suggests that the formation of the guest-host system is stable, and also explains how the interaction takes place during the adsorption of DOXO by $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ MOF.

3.3. In vitro study of drug loading and release profile

In cancer treatment, some of the challenges to successful chemotherapy involve systemic barriers, which include stability and survival in the bloodstream, circulation time, and prolonged accumulation in the tumor tissue. There are also intracellular

barriers, such as specific ligands for tumor cells, internalization of carrier systems by endocytosis, endo-lysosomal escape, cytosolic localization and control of drug release [33,34]. Aiming to improve this scenario, we propose the incorporation of DOXO in $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ lamellae, which shows distinct characteristics independent of the starting materials, including the color pink,

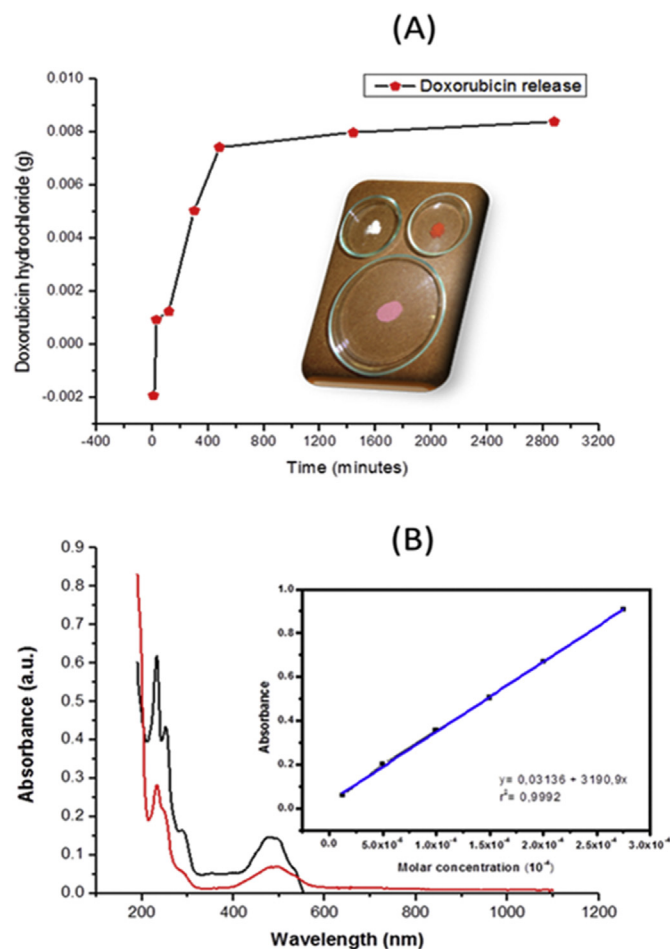


Fig. 7. (A) DOXO release profiles for DOXO@ZnBDC, measured at 7.4 nm at 37°C . (B) UV-Vis absorption spectra and photographs (inset) of DOX solutions before interaction with 1C (black) and after interaction with 1C (red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

which indicates the formation of complexes (Fig. 7A).

The concentration of the drug under study was determined based on the UV–Vis absorption spectra. The drug's calibration curve (see Fig. 7B) was constructed from the line equation, which allowed the concentration of DOXO embedded in $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$ to be calculated.

An analysis of the adsorption of the DOXO@ZnBDC system confirmed the successful incorporation of the drug, revealing 0.0163 g of DOXO $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$, or an equivalent to 96% of the drug. The results were considered excellent compared to other similar systems [11,14,35–39] (Fig. 7B). In this study, we opted for systems containing Zn^{2+} ions, which are essential for the proper functioning of living organisms because they act as cofactors of many structural and catalytic enzymes, resulting in the modulation of cellular signaling pathways [39]. It is important to note that the DOXO used here was a Brazilian commercial product (Rubidox), which includes excipients. Thus, each 0.1 g of formulation contained 0.017 g of the active substance Rubidox.

The stability and drug release profile of DOXO@ZnBDC (see Fig. 1) confirmed that the system released DOXO in a sustained or bimodal manner similar to systems composed of polymeric structures [40,41]. In other words, the proposed system overcame one of the effects of the candidate materials that poses a challenge in drug carriers, i.e., the burst effect, given that the system released 51.4% of the drug DOXO in 48 h (Fig. 7A).

Horcajada et al. [37] achieved a similar result, as well as a release profile similar to that previously reported for the MIL-100-ibuprofen system, which depends on the nature of the metal contained in the MOF used for the embodiment. This behavior may be related to the interaction between the DOXO and the π - π stacking in the 1-D chain of ZnBDC [42]. Thus, the response of the DOXO@ZnBDC system presented gradual drug release in the initial stage, followed by augmented release at a later stage to a release of zero order, which minimizes variations in drug concentration in the blood.

In a similar study conducted by our group, we observed a relatively different result, i.e., the MOF ZIF-8 showed earlier release than in the present system, since 13% of the DOXO was already released in the first 48 h [42]. This can be explained by the structural difference between the two MOFs, one porous (ZIF-8) and the other lamellar ($[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$). In the first MOF system, DOXO is adsorbed on the MOF surface by a less intense interaction than that seen in the DOXO@ZnBDC system, in which the DOXO is partially inserted between $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$ lamellae. The results of this study are considered excellent when compared to those of other studies of MOFs, which show faster drug release rates of up to 80% within 8 h [36] and 100% within 14 days [43]. However, the release of the DOXO mediates the desorption mechanism and reduces the adverse effects of DOXO, and can improve the short half-life, low bioavailability and low permeability media of biological cells [37]. In addition to promoting protection of the drug compared to other components of the formulation, it simplifies the dosage regimen by requiring lower asset management, protecting the patient from adverse side effects.

The behavior described here demonstrates that the DOXO@ZnBDC system has the potential to fight the cytotoxic cancer cell lines NCI-H292 (human pulmonary mucoepidermoid carcinoma), HT-29 (human colorectal adenocarcinoma) and MCF-7 (human breast adenocarcinoma). Similar results have been reported for various types of MOFs [11,33,36,38,39]. However, surprisingly, the MOF showed only a cytotoxic effect (see Table 2), which favors the production of a system with excellent potential. To analyze these results, we used an intensity scale for the cytotoxic potential of the system under study: zero activity (1–20% inhibition), little activity (cell growth inhibition ranging from 20 to 50%), moderate activity

Table 2

In vitro cytotoxicity of empty DOXO@ZnBDC, free DOXO and $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$ against HT29, MCF-7 and NCI-H-292 cells at different concentrations after 72 h. Data are presented as IC₅₀ values and 95% confidence intervals (CIs) for NCI-H-292 and MCF-7 cell lines.

Substances	HT29		MCF-7		NCI-H-292	
	Mean IC ₅₀	SD	Mean IC ₅₀	SD	Mean IC ₅₀	SD
DOXO@ZnBDC	72.6	0.9	47.4	0.5	77.0	2.3
DOXO	57.0	1.4	55.2	1.6	76.3	1.7
$[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$	70.7	3.2	20.1	1.4	26.4	2.5

(cell growth inhibition ranging from 50 to 70%) and significant activity (growth inhibition of ranging from 70 to 100%). As can be seen in Table 2, the NCI-H292 proved to be the most sensitive strain, providing 77% of cell growth inhibition.

4. Conclusions

Among other applications, MOFs are designed to act as controlled drug release systems and they have long been used as drug delivery platforms, enabling the continuous release of the drug in the plasma environment within the therapeutic range, and thus increasing the effectiveness of the drug. This behavior minimizes potential side effects by improving the patient's overall well-being during treatment. In summary, we successfully developed an ideal drug delivery system based on $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$ coordination polymer, followed by the incorporation of doxorubicin, another alternative for cancer treatment, which offers the possibility of reducing the adverse effects of DOXO, since the system showed a sustained release mechanism. We have reported a detailed experimental and theoretical study of the interaction between the $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{n}$ system and the drug doxorubicin. The amount of doxorubicin adsorbed on the porous solids was 96%. Thus, we demonstrated that this system has characteristics expected of a biomaterial, fitting the group of different devices, and is effective in cancer treatment, minimizing its side effects. These effects are attributed to interesting stopper effects in guest-host interactions.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian research funding agencies CNPq, CAPES, FACEPE and FAPITEC/SE. We are also indebted to Prof. C.O. Paiva-Santos of UESP-Araraquara (Department of Physical Chemistry) for his assistance with the Rietveld refinement.

References

- [1] C.M. Chin, E.I. Ferreira, O Processo de Latência no Planejamento de Fármacos, *Quím. Nova* 22 (1999) 75–84.
- [2] M.R. Papasani, G. Wang, R.A. Hill, Gold nanoparticles: the importance of physiological principles to devise strategies for targeted drug delivery, *Nanomedicine* 8 (2012) 804–814.
- [3] P. Parhi, C. Mohanty, S.K. Sahoo, Nanotechnology-based combinational drug delivery: an emerging approach for cancer therapy, *Drug Discov. Today* 17 (2012) 1044–1052.
- [4] H. Cortes-Funes, C. Coronado, Role of anthracyclines in the era of targeted therapy, *Cardiovasc. Toxicol.* 7 (2007) 56–60.
- [5] C. Carvalho, R. Santos, S. Cardoso, S. Correia, P. Oliveira, M. Santos, P. Moreira, Doxorubicin: the good, the bad and the ugly effect, *Curr. Med. Chem.* 16 (2009) 3267–3285.
- [6] F. Arcamone, G. Cassinell, G. Fantini, A. Grein, P. Orezzi, C. Pol, C. Spalla, Adrimycin, 14-Hydroxydaunomycin, a new antitumor antibiotic from *S-Peuceetia var caesia*, *Biotechnol. Bioeng.* 11 (1969) 1101.
- [7] O. Hovorka, V. Šubr, D. Větvicka, L. Kovář, J. Strohalm, M. Strohalm, A. Benda, M. Hof, K. Ulbrich, B. Říhová, Spectral analysis of doxorubicin accumulation and the indirect quantification of its DNA intercalation, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 76 (2010) 514–524.
- [8] A. Skarka, L. Skarydova, H. Stambergová, V. Wsol, Anthracyclines and their

- metabolism in human liver microsomes and the participation of the new microsomal carbonyl reductase, *Chem. Biol. Interact.* 191 (2011) 66–74.
- [9] R. Kizek, V. Adam, J. Hrabeta, T. Eckschlager, S. Smutny, J.V. Burda, E. Frei, M. Stiborova, Anthracyclines and ellipticines as DNA-damaging anticancer drugs: recent advances, *Pharmacol. Ther.* 133 (2012) 26–39.
 - [10] M. Aapro, C. Bernard-Marty, E.G. Brain, G. Batist, F. Erdkamp, K. Krzemieniecki, R. Leonard, A. Lluch, S. Monfardini, M. Ryberg, P. Soubeyran, U. Wedding, Anthracycline cardiotoxicity in the elderly cancer patient: a SIOG expert position paper, *Ann. Oncol.* 22 (2011) 257–267.
 - [11] R.C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, Metal-organic frameworks as potential drug carriers, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 14 (2010) 262–268.
 - [12] S.J. Garibay, Z. Wang, K.K. Tanabe, S.M. Cohen, Postsynthetic modification: a versatile approach toward multifunctional metal-organic frameworks, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7341–7349.
 - [13] C.Y. Sun, C. Qin, X.L. Wang, G.S. Yang, K.Z. Shao, Y.Q. Lan, Z.M. Su, P. Huang, C.G. Wang, E.B. Wang, Zeolitic Imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle, *Dalton Trans.* 41 (2012) 6906–6909.
 - [14] I.B. Vasconcelos, T.G.d. Silva, G.C.G. Militão, T.A. Soares, N.M. Rodrigues, M.O. Rodrigues, N.B.d. Costa, R.O. Freire, S.A. Junior, Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8, *RSC Adv.* 2 (2012) 9437.
 - [15] G. Guilera, J.W. Steed, Topological control in coordination polymers by non-covalent forces, *Chem. Commun.* (1999) 1563–1564.
 - [16] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, 2014, p. 224.
 - [17] M. Järvinen, Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 525–531.
 - [18] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79–83.
 - [19] R.A. Young, P. Desai, Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement, *Arch. Nauki Mater.* 10 (1989) 71–90.
 - [20] K.A. Wanderley, S.A. Júnior, C.d.O. Paiva-Santos, Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n, *Quím. Nova* 34 (2011) 434–438.
 - [21] T. Mosmann, Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival – application to proliferation and cyto-toxicity assays, *J. Immunol. Methods* 65 (1983) 55–63.
 - [22] S.S. Han, J.L. Mendoza-Cortes, W.A. Goddard 3rd, Recent advances on simulation and theory of hydrogen storage in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1460–1476.
 - [23] K. Sillar, A. Hofmann, J. Sauer, Ab initio study of hydrogen adsorption in MOF-5, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4143–4150.
 - [24] J.J. Stewart, Application of the PM6 method to modeling the solid state, *J. Mol. Model* 14 (2008) 499–535.
 - [25] J.J.P. Stewart, MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, 2012. Colorado Springs, CO, USA.
 - [26] M.J.S. Dewar, E.G. Zuebis, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909.
 - [27] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209–220.
 - [28] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221–264.
 - [29] J.J. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J. Mol. Model* 13 (2007) 1173–1213.
 - [30] J.J. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Model* 19 (2013) 1–32.
 - [31] M. Edgar, R. Mitchell, A.M.Z. Slawin, P. Lightfoot, P.A. Wright, Solid-state transformations of zinc 1,4-benzenedicarboxylates mediated by hydrogen-bond-forming molecules, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 5168–5175.
 - [32] L.-N. Zhu, L.Z. Zhang, W.-Z. Wang, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n: a novel blue luminescent coordination polymer constructed from BDC-bridged 1-D chains via interchain hydrogen bonds (BDC=1,4-benzenedicarboxylate), *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 1017–1021.
 - [33] G. Ciofani, S. Del Turco, G.G. Genchi, D. D'Alessandro, G. Basta, V. Mattoli, Transferrin-conjugated boron nitride nanotubes: protein grafting, characterization, and interaction with human endothelial cells, *Int. J. Pharm.* 436 (2012) 444–453.
 - [34] M. Kong, H. Park, X. Cheng, X. Chen, Spatial-temporal event adaptive characteristics of nanocarrier drug delivery in cancer therapy, *J. Control. Release* 172 (2013) 281–291.
 - [35] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 5974–5978.
 - [36] S. Bisht, G. Feldmann, S. Soni, R. Ravi, C. Karikar, A. Maitra, A. Maitra, Polymeric nanoparticle-encapsulated curcumin (“nanocurcumin”): a novel strategy for human cancer therapy, *J. Nanobiotechnol.* 5 (2007) 3.
 - [37] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J.F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y.K. Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nat. Mater.* 9 (2010) 172–178.
 - [38] A.C. McInlay, R.E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49 (2010) 6260–6266.
 - [39] E. Mocchegiani, L. Costarelli, R. Giacconi, F. Piacenza, A. Basso, M. Malavolta, Micronutrient (Zn, Cu, Fe)-gene interactions in ageing and inflammatory age-related diseases: implications for treatments, *Ageing Res. Rev.* 11 (2012) 297–319.
 - [40] Z. Hasan, J. Jeon, S.H. Jhung, Adsorptive removal of naproxen and clofibric acid from water using metal-organic frameworks, *J. Hazard Mater.* 209–210 (2012) 151–157.
 - [41] F. Novio, J. Simmchen, N. Vázquez-Mera, L. Amorín-Ferré, D. Ruiz-Molina, Coordination polymer nanoparticles in medicine, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2839–2847.
 - [42] S. Keskin, S. Kizilel, Biomedical applications of metal organic frameworks, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 1799–1812.
 - [43] R.A. Young, D.B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 430–438.



Improving the quantum efficiency of the lanthanide-organic framework [Eu₂(MELL)(H₂O)₆] by heating: A simple strategy to produce efficient luminescent devices

Raquel Milani^a, Leonis L. da Luz^b, Ana Cláudia V. de Araújo^c, Nailton M. Rodrigues^d, Eduardo H.L. Falcão^{a,b}, Walter M. de Azevedo^b, Nivan B. da Costa Jr.^d, Mateus B. Cardoso^e, Ricardo O. Freire^{d,*}, Severino A. Júnior^{a,b,**}

^a Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brazil

^c Unidade Acadêmica de Garanhuns, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Garanhuns – PE, Brazil

^d Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE 49100-000, Brazil

^e Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas – SP 13083-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Temperature effect

Luminescence

LOF

Theoretical simulation

Quantum efficiency improvement

ABSTRACT

Luminescent materials have been widely studied due to the increasing number of applications in catalysis, biosensors and electro-optical devices. In this sense, the improvement of luminescent efficiency has been sought and several strategies have been proposed. In this work, experimental and theoretical approaches were used to achieve and understand the improvement of luminescent efficiency of lanthanide organic frameworks through a heating process. In this study, [Eu₂(MELL)(H₂O)₆] (EuMELL) was synthesized and characterized by scanning electron and fluorescence microscopies, thermogravimetric analysis, powder X-ray diffraction and photoluminescence techniques. In parallel, theoretical simulations of the material in solid phase were carried out using semiempirical approaches. The comparison between experimental and theoretical results indicated that the more accurate structure was calculated using the Sparkle/PM3 model. The temperature effects on the structure as well as the photophysical properties were evaluated by measurements *in situ* heating and compared to theoretical simulations using the Sparkle/PM3 geometry. The excellent agreement between the computational and experimental results in this study opens up a series of possibilities for studying other systems, particularly when structural details are not easily available. Moreover, that the controlled heating contributes to improve its the quantum efficiency by approximately 45%, suggesting that this approach can be a valuable tool for technological applications.

1. Introduction

Lanthanide-Organic Frameworks (LOFs) have been widely studied due to applications in relevant areas such as catalysis [1], luminescent device production [2,3], identification of gunshot residues [4] and magnetic resonance imaging (MRI) [5]. Most of these applications are based on the lanthanide presence, which presents strong luminescence in their electronic spectra upon irradiation with ultraviolet light [6]. The 4f–4f intraconfigurational transition of lanthanides exhibits narrow line emissions and long lifetimes, due to chemical shielding of the 4f orbitals by the 5s and 5p sub-shells, and the forbidden nature (parity rule) of the f–f transitions, respectively [7,8]. These properties make

them extremely sensitive to small and discrete perturbations in their surroundings. All of these properties, when associated with LOFs, can lead to new devices with applications in the technological and medical fields. LOF systems usually exhibit low quantum yield emissions that can be improved either by exchanging coordinating water molecules by a different organic ligand or by removing those water molecules by a heating process. Experimental studies have focused on the luminescence of these systems, but no satisfactory explanation for those improvements is given. In order to overcome this deficiency, theoretical tools and experimental studies must be associated to elucidate these phenomena and answer fundamental questions related to the luminescence improvement [9].

* Corresponding author.

** Corresponding author at: Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50740-560, Brazil.

E-mail addresses: rffreire@ufs.br (R.O. Freire), salvesjr@ufpe.br (S.A. Júnior).

Different theoretical approaches and models can be used to predict the geometric details of LOFs. The computational processing time has been the key factor for choosing the most appropriate theoretical methodology for studying the system of interest. Nowadays, many works have performed quantum chemical calculations of solid phase structures using the Density Functional Theory (DFT) approach [10,11]. During these calculations, single DFT potentials are used to study those systems with plane wave pseudopotential or considers the periodic boundary conditions with a traditional basis set. On the other hand, solid state calculations using semiempirical methods remained forgotten up to 2008, when Stewart evaluated the PM6 method for a large set of organic and inorganic crystalline structures, showing accuracy for some structures involved [12]. His calculations used (a) the Born-Von Karman periodic boundary conditions, (b) Ewald sum [13] to resolve the Madelung integral and (c) additional corrections applied to the NDDO method to treat periodic systems [14]. Such algorithm has been implemented in MOPAC2012 program [15] for all methods NDDO available.

Regarding the luminescent properties of these LOFs, theoretical models for simple lanthanide systems have been applied to simulate and understand these properties. To the best of our knowledge, only three papers were published where theoretical procedures and experimental results were compared and presented a good agreement [2,13,14].

In the present paper, we aimed to understand the temperature influence on the structure and photophysical properties of LOFs in order to elucidate the mechanism and the parameters that govern their emission yield. To accomplish this, we synthesized a LOF with europium and mellitic acid, $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ (EuMELL), which then underwent in situ thermal treatment. The material was characterized by scanning electron and fluorescence microscopies, thermogravimetry analysis, powder X-ray diffraction and photoluminescence. A complete theoretical study of the photoluminescent properties was carried out based on a theoretical ground state geometry calculated from solid state methods. The accuracy of the geometries obtained using the four different Semiempirical Models [17–21] was evaluated and the best model was used to predict the structures at 150 °C. The elucidation of both experimental structures was performed comparing the experimental and theoretical powder X-ray diffraction. Lastly, the theoretical tools implemented in the LUMPAC Program [22] were used to study the evolution of the luminescent processes.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

Mellitic acid (H_6MELL , $\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_6$, 99.9%) and europium oxide (Eu_2O_3 , 99.99%) were purchased from Aldrich and used as received. $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was obtained by reaction of hydrochloric acid with Eu_2O_3 .

2.2. Syntheses

The lanthanide-organic framework EuMELL (in which MELL refers to the mellitate ion) was prepared according to a procedure modified from our previous paper [16]. An equimolar mixture (0.85 mmol) of mellitic acid and $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_2O (4.0 mL) was placed inside an 8.0 mL Teflon-lined stainless steel autoclave. The reaction took place at 160 °C under autogenous pressure over a period of 72 h, after which the vessel was allowed to cool to room temperature. The filtered solid was washed with water and ethanol and dried in open air.

2.3. Sample characterization

2.3.1. SEM

Size and morphology of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM). SEM images were obtained using a FEI

Inspect F50 High Resolution SEM at the Brazilian Laboratory of Nanosciences (LNNano) operating at an accelerating voltage of 5 kV. The samples were coated with a thin carbon film before imaging.

2.3.2. FM

Fluorescence microscopy images (FM) were obtained using a Nikon-Eclipse E600 microscope equipped with a Y-FL epifluorescence accessory at the Brazilian Biosciences National Laboratory (LNBio). The fluorescence images were captured with a CoolSNAP-Pro CF Color (Media Cybernetics) camera.

2.3.3. TGA

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a Shimadzu DTG-60H instrument, from 25 °C to 900 °C, under dynamic nitrogen atmosphere (50 mL min^{-1}) and a constant heating rate of 5 °C min^{-1} .

2.3.4. PXRD

Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were obtained using synchrotron radiation (Energy = 8 keV) on the D10A-XRD2 beamline at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The measurements were collected in a 2θ range of 10–35°, with a Huber diffractometer and 1D Mythen detector. A furnace was coupled to the diffractometer in order to allow PXRD measurements in different temperatures: 25, 150, 200 °C, respectively, and 25 °C* (room temperature measurement after heating the sample to 150 °C). The PXRD patterns were acquired after 10 min stabilization in each temperature. All measurements were recorded with identical instrument parameters.

2.3.5. Photoluminescence

Photoluminescence (PL) spectra were measured on powder samples and collected using a HORIBA Jobin-Yvon Fluorolog-3 ISA spectrofluorometer equipped with a Hamamatsu R928P photomultiplier, a SPEX 1934 D phosphorimeter and a 450 W Xenon pulsed-lamp. Lifetime data were obtained by monitoring the emission maxima at 615 nm for the Eu^{3+} ion.

In situ photoluminescence measurements in different temperatures were obtained using a heating plate with digital temperature control coupled to the spectrofluorometer. 50 mg of EuMELL were placed on the surface of the plate and positioned in the spectrofluorometer optimizing the maximum incidence of radiation on the sample. Photoluminescence spectra were collected at 25, 150, and 200 °C. To ensure uniform heating in the sample, the acquisition of the PL spectra were carried out 15 min after stabilization in each temperature. An additional luminescence data set was collected at room temperature after heating the sample to 150 °C for 15 min. This data set was labelled 25 °C*.

The experimental quantum efficiency (η), i.e., the direct lanthanide-excitation-based efficiency, was determined by the experimental values of the lifetime of the $^5\text{D}_0$ emitting level (τ), radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) rates, according to Eq. (1) [23]:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (1)$$

The radiative decay rate (A_{rad}) was calculated based on the emission spectrum. The total decay rate is defined by $A_{\text{tot}} = (1/\tau) = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$. Thus, based on the experimental lifetime (τ) and the A_{rad} rate, it is possible to determine the nonradiative rate (A_{nrad}).

For experimental determination of emission quantum yield, q , (is defined as the ratio between the number of photons emitted by the Eu^{3+} ion and the number of photons absorbed by the ligand) was employed the method developed by Bril and Veenis at Philips Research Laboratories [24,25]. The q values for a given material can be determined by comparison with standard phosphors with known q values. The quantum yield can, thus, be calculated by using the expression as follows:

$$q = \left(\frac{1-r_{ST}}{1-r_x} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_{ST}} \right) q_{ST} \quad (2)$$

where r_{ST} and r_x apply for the exciting radiation reflected by the standard and the sample, respectively, and q_{ST} is the quantum yield of the standard phosphor. The $\Delta\Phi_x$ and $\Delta\Phi_{ST}$ terms correspond to the integrated photon flux ($\text{photons}\cdot\text{s}^{-1}$) for the sample and standard phosphors. To have absolute intensity values, MgO was used as reflectance standard (r): 91%. The standard phosphor used was sodium salicylate (Merck, PA), whose q_{ST} is 60% [26]. This method is accurate within the error about 10%. The measurements were carried out at an angle of 12.5° (front face) in the same experimental conditions.

2.4. Theoretical details

2.4.1. Geometry optimization

In the present work, we dealt with the optimization of the $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ structure in solid state phase by combining the Sparkle model [17–21] with the AM1 [27], PM3 [28,29], PM6 [30], PM7 [31], and RM1 [32] models [12]. We also accomplished the optimization of the $[\text{Eu}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$ structure in solid state phase using our new RM1 model for trivalent lanthanide ions [33].

All calculations were carried out considering periodic boundary conditions. For the simulations at 25°C , the input was the crystallographic structure. Using the program Mercury, the simulation cell consisted of a supercell of $1 \times 2 \times 1$ primitive unit cells to satisfy the calculation requirements [12]. The next step consisted of identifying the atom to be used as atom 1 and other three atoms that atom 1 would become if it was translated; these three atoms were renamed “Tv”. All atoms which were not in lattice point (0,0,0) were deleted and the remaining Cartesian coordinates were saved to build the MOPAC input file. The procedure of optimization of the structure, carried out in the MOPAC2012 [15], was completed when the gradient norm dropped below 1.0. The MOPAC keywords used were the following: AM1, PM3, PM6, PM7 or RM1 (the Hamiltonian used), SPARKLE (the Sparkle model used to treat the europium trivalent ions), MERS=(1, 2, 1) (number of fundamental unit cells used), GNORM=1 (used to stop the calculations when the gradient norm drops below 1) and DDMIN=0.0 (minimum trust radius 0.000 ang/rad).

2.4.2. Singlet and triplet excited energies

The singlet and triplet excited states were calculated from solid state geometry using configuration interaction single (CIS) based on the intermediate neglect of differential overlap/spectroscopic (INDO/S) technique [34,35] implemented in ZINDO package [36]. The trivalent europium ions were represented by point charge of $+3e$.

2.4.3. Luminescent properties

The models used to obtain the intensity parameters Ω_λ ($\lambda=2, 4$ and 6), energy transfer and back-transfer rates between the ligands and the lanthanide ion, the radiative and non radiative decay rates and the numerical solution of the rate equations, and the emission quantum yields are described elsewhere [9,37–40]. All luminescent properties were calculated using the LUMPAC program [22].

3. Results and discussion

3.1. Crystal morphology and thermogravimetric analysis

Fig. 1 presents representative (A) scanning electron microscopy (SEM) and (B) fluorescence microscopy (FM) images used to investigate the overall shape and size of crystals. We observed that EuMELL crystals are shaped as irregular hexagonal plates and their sizes are about 100–400 μm . The red color observed in the FM image (Fig. 1(B)) is characteristic of the europium ion emission present in the crystals. The irregular morphology of the crystals is likely related to the synthesis

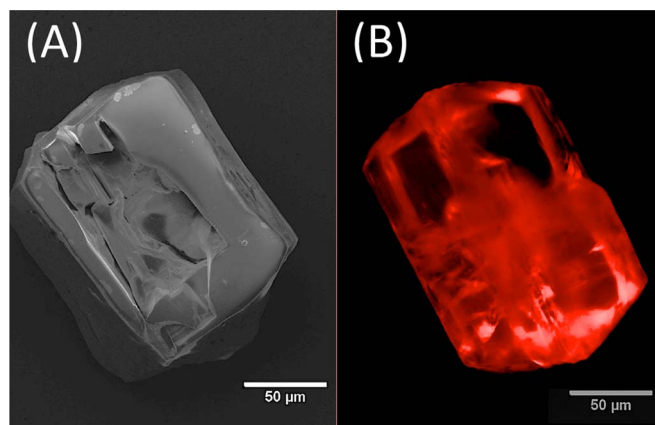


Fig. 1. Scanning electron microscopy (A) and fluorescence microscopy (B) images of EuMELL crystals.

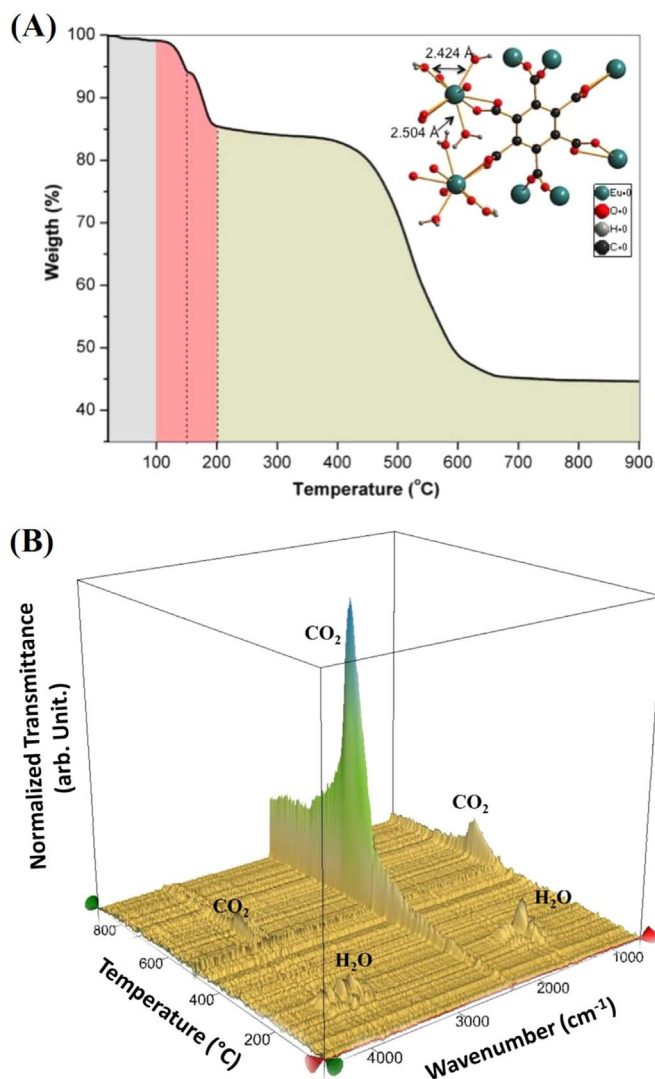


Fig. 2. Thermogravimetric analysis curve (A) and 3D FTIR results of gases released during the thermal decomposition (B) of EuMELL. The inset shows part of the structure, highlighting the two different Eu–O bond lengths of coordinated water molecules.

method used. Materials obtained by hydrothermal synthesis tend to present less regular shapes due to kinetics of the crystal formation.

The study of EuMELL thermal stability and decomposition temperatures was carried out by thermogravimetric analysis (TGA). Fig. 2 presents the TGA curve showing the mass loss event of lanthanide

organic framework.

The TGA curve shown in Fig. 2(A) highlights the three well-defined thermal events associated with EuMELL decomposition from 100 to 700 °C range. The small initial mass loss of about 0.8% taking place from 25 to 100 °C corresponds to adsorbed water on the material surface.

The next loss region is observed in the range 100–150 °C, which corresponds to the loss (about 5.2%) of one coordinated water molecule. The complete removal of coordinated water molecules occurs between 150 and 200 °C, with 8.7% weight loss attributed to the two remaining coordinated water molecules. The assignments of these weight losses was possible by FTIR analysis of the volatile products of the thermal decomposition of EuMELL material (see Fig. 2(B)), as well as reported by Ostasz et al. for $\text{Nd}_2(\text{C}_{12}\text{O}_{12})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [41]. In addition, we suggest that this event is related to the bonding forces between the water molecules and the europium ion. The water molecule with the larger bond length was the first to be removed from the coordination sphere. In the next step, the two remaining water molecules with shorter bond lengths (see inset of Fig. 2) are simultaneously removed from the structure. Finally, the rather sharp weight loss of about 41% occurs between 350 and 700 °C certainly corresponds to the ligand decomposition. From these results, three temperatures were chosen (25, 150 and 200 °C) for further spectroscopic and structural studies as a function of temperature.

3.2. Crystallographic structure simulation using semiempirical models

In 2009, we published one of the first simulations for a lanthanide organic framework [16]. At that time, only the AM1 model was parameterized for the Eu^{3+} system. Thus, the Sparkle/AM1 [14] calculation of the complete unit cell, composed by a total of 382 atoms including 12 Eu^{3+} ions, was properly optimized in vacuum. Now, the AM1, PM3, PM6, PM7 and RM1 models are parameterized and available for simulating Eu^{3+} ions. Since the EuMELL structure was crystalized experimentally, we assumed that the simulation in the solid phase was the most suitable approach to evaluate the accuracy of the different Sparkle models [17–21] and our RM1 model parameterized for trivalent lanthanide ions [33].

Table 1 show the crystallographic and calculated cell parameters for EuMELL and presents the root mean square deviation (RMSD) difference between the crystallographic structures and the simulated ones, calculated using each model. The RMSD is a measure of accuracy of prediction of molecular structure. The RMSD is obtained by difference of all atomic coordinates between the calculated and crystallographic structure. The RMSD calculations were carried out using the VMD program [42].

Fig. 3 shows the overlap between the crystallographic (in gray) and the calculated (in blue) structures. It is clear that the RMSD values obtained with the Sparkle/AM1 and Sparkle/PM3 models are the lowest, however, the structures obtained with the Sparkle/PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 and RM1 models also show a high similar-

ity to the crystal structure. This figure corroborates the results presented in Table 1.

Although both Sparkle/AM1 and Sparkle/PM3 models present very similar results, we decided to simulate the luminescent properties using Sparkle/PM3 structure based on the slightly better RMSD value.

3.3. Photophysical study at room temperature

Fig. 4 shows the excitation and emission spectra obtained for EuMELL. The data were obtained at room temperature. In the excitation spectrum of EuMELL, we can observe a wide band between 240 and 350 nm ($\lambda_{\text{max}} = 315$ nm) that may be assign to the characteristic $\pi-\pi^*$ transition of the organic ligand. The narrow bands observed in the 350–580 nm region arise from the Eu^{3+} $f-f$ transitions. There is a relative intensity difference between the ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ line and the characteristic ligand ($\pi-\pi^*$) band, which is related to high efficiency of the sensitization of the ion through the ligand [43]. The emission spectrum displays the typical Eu^{3+} narrow bands related to ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) transitions, wherein the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 615$ nm) transition is more intense and, consequently, responsible for the red color emitted by the material [44].

Table 2 presents the experimental values for the intensity parameters (Ω_2 and Ω_4), radiative and nonradiative rates of spontaneous emission (A_{rad} and A_{nr} , respectively), experimental lifetime (τ), quantum efficiency (η) and quantum yield (q) for EuMELL. The intermediary value of the Ω_2 intensity parameters suggests a chemical environment weakly polarizable, while the low values of the Ω_4 parameter suggest that the chemical environment is rigidly surrounding europium trivalent ions. The periodicity of LOFs corroborate with this last observation. The analysis of these results shows that the high value for the experimental nonradiative rates (3701.3 s^{-1}) and the short lifetime τ (0.23 ms) can be associated to the nonradiative decay channels controlling the relaxation process and arising from the vibronic coupling of the O–H oscillators from the water molecules coordinated to the Ln^{3+} cations.

The results presented in Table 3 shows the intermolecular energy transfer and back-transfer rates calculated from the Sparkle/PM3 structure simulated in solid phase. Analyzing the energy transfer rates, it is possible to show that the triplet $\rightarrow {}^5\text{D}_1$ and triplet $\rightarrow {}^5\text{D}_0$ channels, which are dominated by the exchange mechanism are much more efficient. However, the back-transfer energy rates are very significant due to the resonance between the excited levels of the europium trivalent ion and the triplet level of the ligand, mainly ${}^5\text{D}_1 \rightarrow \text{triplet}$ rate. This fact together with the quenching caused by water molecules coordinated to Eu^{3+} ion explains the low quantum efficiency of the system at 25 °C.

3.4. Photophysical study with temperature variation

The spectroscopic properties of the EuMELL structure were evaluated through emission spectra analyses at different temperatures. Prior

Table 1
Comparison between crystallographic and calculated cell parameters for EuMELL material.

Structure	RMSD ^a	Cell Parameters						Volume (Å ³)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
Crystallographic	–	13.436	6.625	10.142	90.00	90.00	90.00	902.75
Sparkle/AM1	0.5150	14.435	6.392	9.659	90.00	89.99	89.96	891.22
Sparkle/PM3	0.5104	14.708	6.527	9.772	90.01	90.01	90.29	938.05
Sparkle/PM6	0.5626	13.832	6.244	9.737	90.00	89.97	90.20	840.95
Sparkle/PM7	0.6171	14.841	6.439	10.274	88.23	89.56	90.88	981.24
Sparkle/RM1	0.7068	14.908	6.619	9.936	87.02	90.21	90.08	979.04
RM1 model	0.7106	14.809	6.588	10.207	90.00	90.00	89.92	995.84

^a RMSD = Root mean square deviation.



The experimental and the simulated PXRD patterns are compared in Fig. 7. The pattern labelled “Simulated 3H₂O” was computer-generated from the EuMELL CIF [45] atomic positions, while the “Simulated 2H₂O” pattern was generated after removing the most distant water molecule and optimizing its geometry. The patterns labelled “Experi-

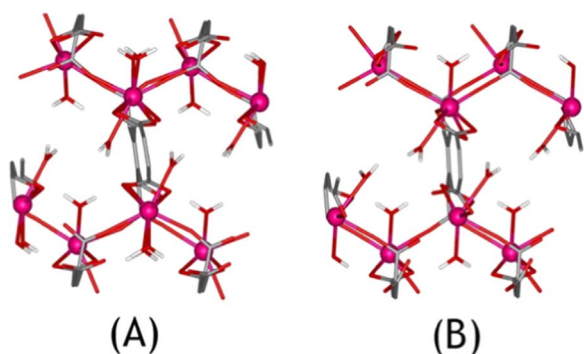
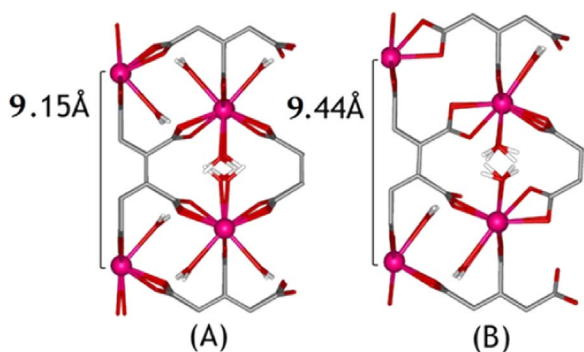
Table 2Experimental intensity parameters Ω_2 and Ω_4 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates (τ), quantum efficiency (η) and quantum yield (q) values.

Data	$\Omega_2 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{\text{RAD}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{NRAD}} (\text{s}^{-1})$	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	13.69	3.47	554.0	3701.3	0.23	13.0	8.7

Table 3

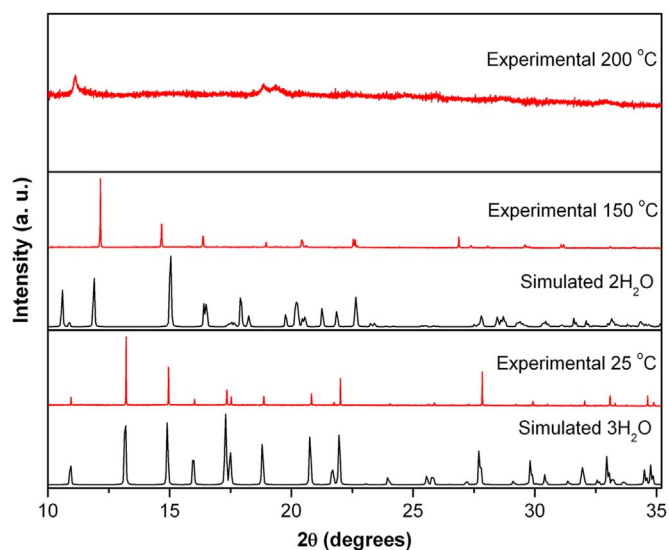
Calculated values of intramolecular energy transfer and back-transfer rates for the EuMELL structure.

	Singlet \rightarrow $^5\text{D}_4$ (s^{-1})	Triplet \rightarrow $^5\text{D}_1$ (s^{-1})	Triplet \rightarrow $^5\text{D}_0$ (s^{-1})
Energy transfer rates	1.7×10^1	1.0×10^{10}	1.5×10^{10}
Energy back-transfer rates	0.0	2.0×10^9	5.8×10^5

**Fig. 5.** Sparkle/PM3 ground state geometries calculated at 25 °C (A) and 150 °C (B).**Fig. 6.** Ground State Geometries calculated at 25 °C (A) and 150 °C (B).

mental” were obtained at the indicated temperatures. The materials are highly crystalline up to 150 °C, as demonstrated by the sharp PXRD peaks. Comparison between the 25 °C experimental and 3H₂O simulated patterns shows excellent agreement in terms of peak positions and relative intensities. On the other hand, we see the displacement and/or disappearance of some diffraction peaks when the 150 °C experimental and the 2H₂O simulated patterns are compared. This is likely due to crystal structure distortions after the water molecule is removed, which are not fully taken into account by the calculations. The data presented in Table 4 corroborate this assumption, and give further evidence to the temperature effect on the luminescence properties. The PXRD suggest that there is a crystal structure change after heating to 200 °C with the loss of the remaining water molecules.

Fig. 8 shows the excitation and emission spectra obtained for EuMELL at 25, 150 and 200 °C. In the excitation spectrum (Fig. 8(A)), we can observe a displacement of the band associated to the π - π^* transition of the organic ligand, from $\lambda_{\text{max}} = 315 \text{ nm}$ (25 °C) to $\lambda_{\text{max}} = 335 \text{ nm}$ (200 °C). This progressive heating also modifies the

**Fig. 7.** Experimental and simulated powder X-ray diffraction patterns for EuMELL at 25, 150 and 200 °C.**Table 4**Experimental and theoretical values of intensity parameters Ω_2 and Ω_4 , radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates (τ), quantum efficiency (η) and quantum yield (q). Values obtained for EuMELL system in different temperatures (25, 150 and 200 °C).

Data	Ω_2	Ω_4	Ω_6	A_{rad}	A_{nrad}	τ	H	q
25 °C								
Experimental	13.69	3.47	–	554.00	3701.30	0.23	13.0	8.7
Sparkle/PM3	13.69	3.47	0.12	515.57	3832.26	–	11.9	11.6
150 °C								
Experimental	16.43	3.34	–	645.9	2802.40	0.29	18.7	–
Sparkle/PM3	16.44	3.33	0.34	596.5	2851.70	–	17.3	17.1
200 °C								
Experimental	12.95	3.89	–	549.2	4450.8	0.20	11.0	–
25 °C^a								
Experimental	13.28	3.73	–	553.0	2672.8	0.31	17.1	9.3

^a Values obtained after cooling the sample from 150 °C to room temperature.

photophysical properties of EuMELL. From 25 °C to about 100 °C, the spectroscopic properties are temperature independent. Above 100 °C, as the material undergoes structural change, the spectroscopic properties become temperature dependent. This involves the loss of water molecules and the consequent geometry change in the coordination polyhedron of Eu³⁺. An inversion in the sensitization efficiency between direct excitation of Eu³⁺ and excitation through the ligand takes place. At 200 °C, the ligand sensitization surpasses the direct excitation, becoming the most efficient energy transfer channel. One can also observe changes in the relative intensities of the Eu³⁺ f-f intraconfigurational transitions with heating, suggesting some change in the symmetry around the ion.

In the emission spectrum (Fig. 8(B)) is important to highlight the change in the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition observed after the heating treatment. This suggests the appearance of a new luminescent center, which is supported by the observed changes in the other characteristic transitions ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 1, 2, 3$ and 4). The peak splitting profiles of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1$ and 2) transitions at 150 and 200 °C are consistent

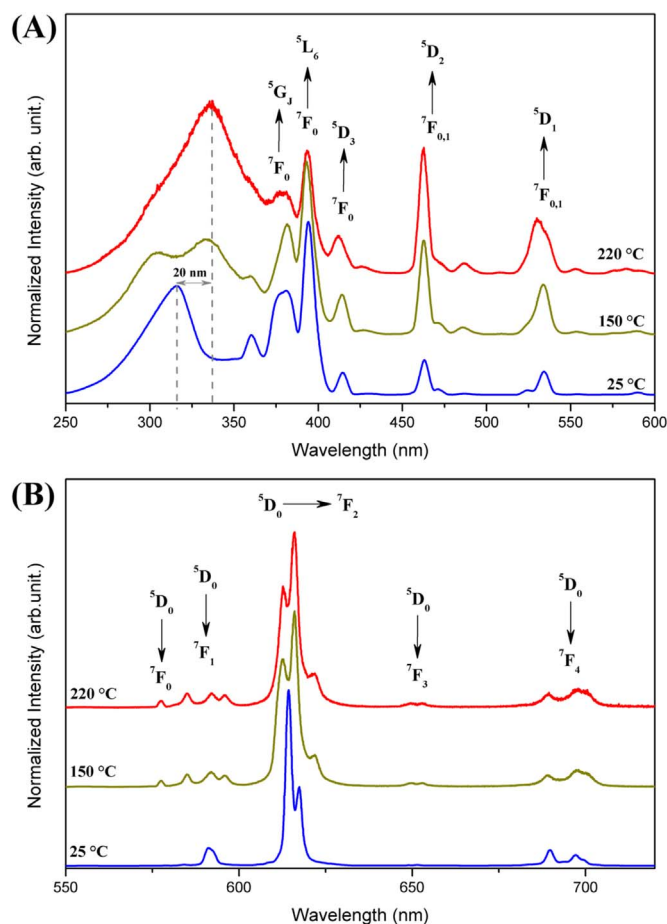


Fig. 8. Excitation (A) and emission (B) spectra obtained for EuMELL at 25, 150 and 200 °C.

with what is expected from Eu^{3+} ions in C_{2v} symmetry [7]. In addition to that, the monoexponential profile of the emission lifetime and the symmetric $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ peak indicate the existence of only one equivalent site in EuMELL at 150 and 200 °C [7].

The experimental and theoretical values of intensity parameters Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ and 6), radiative (A_{rad}) and nonradiative (A_{nrad}) decay rates, lifetime (τ), quantum efficiency (η) and quantum yield (q) at 25 and 150 °C are presented in Table 4. Analysis of the temperature effect on the Ω_2 parameter shows a systematic increase for theoretical values, which indicates an increase in the polarizability of the chemical bond between the trivalent europium ion and the ligand atoms. The experimental values show an inversion when the sample is heated from 150 to 200 °C. The data illustrate the correlation between Ω_2 and A_{rad} , which in turn determines the increasing quantum efficiency.

The Ω_4 parameter shows the opposite behavior observed by the Ω_2 parameter. The theoretical values tend to decrease when the sample is heated from 25 to 150 °C. This reduction indicates that the structure becomes less rigid as the temperature rises. This result can be explained by the crystallinity change that occurs between 150 and 200 °C, and by temperature-related atom motions. The last line of the table shows the results obtained when EuMELL is heated and then cooled from 150 °C to 25 °C (labelled as 25 °C*, see Fig. 9). After cooling, these values are almost identical to the ones obtained at 25 °C prior to heating. This corroborates the suggestion that the structure maintains its crystallinity at 150 °C, which decreases at 200 °C.

In addition, the experimental and theoretical values of A_{rad} increase when the sample is heated from 25 to 150 °C, while the opposite behavior is observed by A_{nrad} . This fact can be explained by the removal of one coordinated water molecule bound to Eu^{3+} ion, since the vibronic coupling of the O–H oscillators contribute positively to

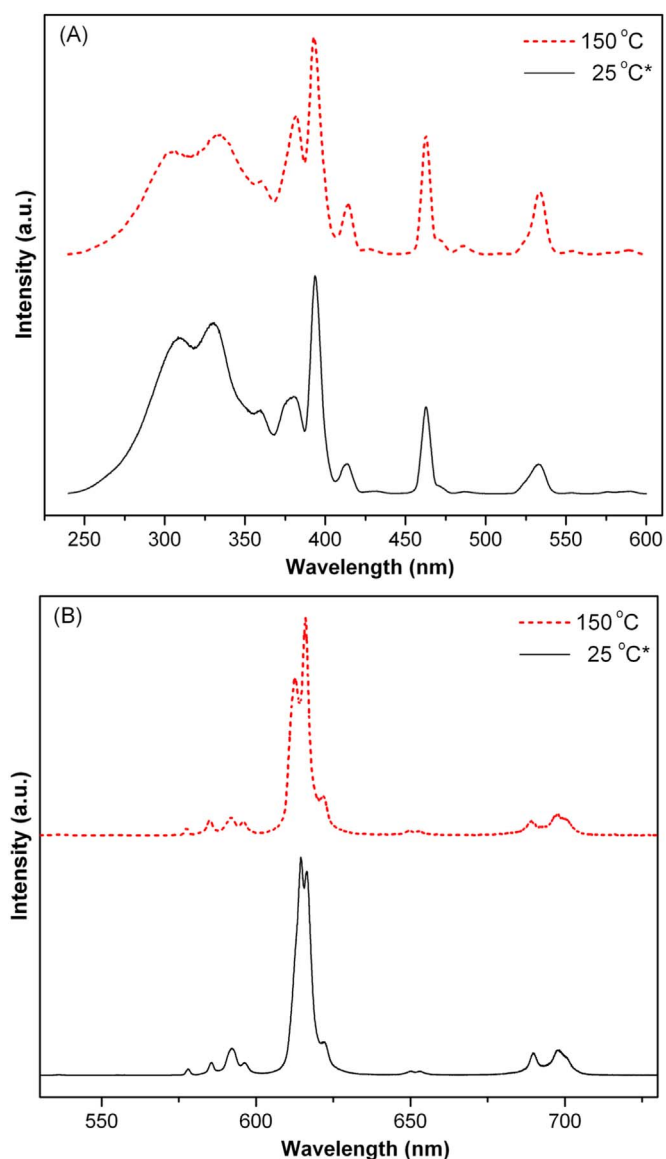


Fig. 9. Excitation (A) and emission (B) spectra obtained for EuMELL at 150 and 25 °C* (room temperature measurement after heating the sample to 150 °C). Excitation spectra (A) and emission spectra (B).

increase of A_{nrad} [46]. At 200 °C, a considerable increase of the A_{nrad} (experimental value) is seen. A detailed analysis of the energy transfer and back-transfer rates, presented in Table 5, envisage a possible explanation for this effect. The energy transfer rates for Triplet $\rightarrow ^5\text{D}_1$ and Triplet $\rightarrow ^5\text{D}_0$ are basically the same. However, when the sample is heated from 150 to 200 °C, the back-transfer rates increase by about two orders of magnitude and the back-transfer rate for the Triplet $\rightarrow ^5\text{D}_1$ channel ($1.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) is larger than the transfer rate ($7.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$). This fact contributes to the increase of the nonradiative decay rate.

The experimental lifetime also shows a different behavior when EuMELL is heated from 150 to 200 °C. The crystallinity decrease at this temperature could justify this reduction. Lastly, the results for quantum efficiency and quantum yield presented in Table 4 show that the heat treatment can increase the luminescence of the system. Heating to 150 °C increased the quantum efficiency of the experimental system in approximately 45%. The last line of Table 4 shows that, after cooling, the quantum efficiency is kept high demonstrating that the strategy presented here can be easily applied to catalysis and luminescent device production with no significant cost increase.

Table 5

Calculated values of intramolecular energy transfer and back-transfer rates for the EuMELL system in different temperatures (25 and 150 °C).

Temperature (°C)	Singlet→ ⁵ D ₄ (s ⁻¹)		Triplet→ ⁵ D ₁ (s ⁻¹)		Triplet→ ⁵ D ₀ (s ⁻¹)	
	Transfer	Back-Transfer	Transfer	Back-Transfer	Transfer	Back-Transfer
25	1.7 × 10 ¹	0.0	1.0 × 10 ¹⁰	2.0 × 10 ⁹	1.5 × 10 ¹⁰	5.8 × 10 ⁵
150	2.1 × 10 ¹	0.0	1.1 × 10 ¹⁰	2.6 × 10 ⁸	1.4 × 10 ¹⁰	6.9 × 10 ⁴

4. Conclusions

We presented a detailed analysis of the temperature effect on the photophysical properties of [Eu₂(MELL)(H₂O)₆] lanthanide-organic framework (EuMELL LOF) by combining diffraction, spectroscopic and computational approaches. The computational simulations allowed us to reliably reconstruct the corresponding LOF structures at 25 and 150 °C. The validity of these structures was further confirmed by comparing experimental and theoretical X-ray diffractograms for each temperature. The luminescent properties of the system improve when the structure is heated up to 150 °C, and this enhancement is kept after cooling the system to room temperature. On the other hand, heating above 150 °C decreases the crystallinity of the material, which worsens its spectroscopic properties. Monitoring the luminescent properties helped explain a series of structural and electronic details (such as coordination environment and excited-state deactivation rate) observed during heating. The theoretical back-transfer energy rates could explain some of these experimental trends. In summary, the excellent agreement between the computational and experimental results in this study opens up a series of possibilities for studying other systems, particularly when structural details are not easily available. Furthermore, we verified that controlled heating increased the quantum efficiency of EuMELL by approximately 45%, suggesting that this approach can be a valuable tool for technological applications.

Acknowledgments

We thank the Brazilian funding agencies CNPq, CAPES, FACEPE, FAPITEC-SE and FINEP for financially supporting this work (Grants: Pronex APQ-0859-1.06/08 and INCT-INAMI Proc. no. 573986/2008-8). We also acknowledge LNNano (through project 6453) and LNBio for fluorescence microscopy experiments and LNLS for the experiments performed in the D10A beamline. We specially thank Luciane de Oliveira, Edmarcia de Souza, and Ângela Saito for their assistance with the fluorescence microscope, as well as the LNLS D10A beamline staff for the X-ray measurements.

References

- [1] N. Janssens, L.H. Wee, S. Bajpe, E. Breynaert, C.E.a. Kirschhock, J.a. Martens, Recovery and reuse of heteropolyacid catalyst in liquid reaction medium through reversible encapsulation in Cu₃(BTC)₂ metal-organic framework, *Chem. Sci.* 3 (2012) 1847, <http://dx.doi.org/10.1039/c2sc01102f>.
- [2] M.O. Rodrigues, J.D.L. Dutra, L.A.O. Nunes, G.F. De S, W.M. De Azevedo, P. Silva, F.A.A. Paz, R.O. Freire, S.A. Júnior, Tb³⁺ Eu³⁺ energy transfer in mixed-lanthanide-organic frameworks, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19951–19957, <http://dx.doi.org/10.1021/jp3054789>.
- [3] J.M. de Souza, S. Alves Jr., G.F. De Sá, W.M. de Azevedo, Doped polymers with Ln (III) complexes: simulation and control of light colors, *J. Alloy. Compd.* 344 (2002) 320–322, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00378-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00378-X).
- [4] I.T. Weber, A.J.G. De Melo, M.A.D.M. Lucena, M.O. Rodrigues, S. Alves Junior, High photoluminescent metal-organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues, *Anal. Chem.* 83 (2011) 4720–4723, <http://dx.doi.org/10.1021/ac200680a>.
- [5] K.M.L. Taylor, A. Jin, W. Lin, Surfactant-assisted synthesis of nanoscale gadolinium metal-organic frameworks for potential multimodal imaging, *Angew. Chem.* 120 (2008) 7836–7839, <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802911>.
- [6] J. Lehn, Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304–1319, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199013041>.
- [7] K. Binneemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [8] B.S. Barros, A.C. de Lima, Z.R. da Silva, D.M.A. Melo, S. Alves-Jr, Synthesis and photoluminescent behavior of Eu³⁺-doped alkaline-earth tungstates, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 635–640, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.12.026>.
- [9] J.D.L. Dutra, R.O. Freire, Theoretical tools for the calculation of the photoluminescent properties of europium systems – a case study, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 256 (2013) 29–35, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.01.016>.
- [10] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1700–1718, <http://dx.doi.org/10.1021/cm1022882>.
- [11] L. Grajciar, A.D. Wiersum, P.L. Llewellyn, J.S. Chang, P. Nachtigall, Understanding CO₂ adsorption in CuBTC MOF: comparing combined DFT-ab initio calculations with microcalorimetry experiments, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17925–17933, <http://dx.doi.org/10.1021/jp206002d>.
- [12] J.J.P. Stewart, Application of the PM6 method to modeling the solid state, *J. Mol. Model.* 14 (2008) 499–535, <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-008-0299-7>.
- [13] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.* 369 (1921) 253–287, <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19213690304>.
- [14] J.D. Gale, Semi-empirical methods as a tool in solid state chemistry, *Faraday Discuss.* 106 (1997) 219–232.
- [15] J.J.P. Stewart, MOPAC2012, in: *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, 2012.
- [16] M.O. Rodrigues, F.A.A. Paz, R.O. Freire, G.F. de Sá, A. Galembeck, M.C. Montenegro, A.N. Araújo, S. Alves Jr, Modeling, structural, and spectroscopic studies of lanthanide-organic frameworks, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 12181–12188, <http://dx.doi.org/10.1021/Jp9022629>.
- [17] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III), *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310, <http://dx.doi.org/10.1021/ic048530+>.
- [18] R. Freire, G. Rocha, A. Simas, Sparkle/PM3 for the modeling of europium (III), gadolinium (III), and terbium (III) complexes, *J. Braz. Chem.* 20 (2009) 1638–1645, <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532009000900011>.
- [19] A.M. Simas, R.O. Freire, Sparkle/PM6 parameters for all lanthanide trications from La(III) to Lu(III), *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023.
- [20] J.D.L. Dutra, M.A.M. Filho, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, Sparkle/PM7 lanthanide parameters for the modeling of complexes and materials, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 3333–3341, <http://dx.doi.org/10.1021/ct301012h>.
- [21] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes, *RSC Adv.* 3 (2013) 16747, <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra41406j>.
- [22] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 772–775, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- [23] E.E.S. Teotonio, G.M. Fett, H.F. Brito, W.M. Faustino, G.F. de Sá, M.C.F.C. Felinto, R.H.A. Santos, Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: photoluminescent and triboluminescent behavior, *J. Lumin.* 128 (2008) 190–198, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.07.005>.
- [24] A. Bril, A.W. de Jager-Veenis, Some methods of luminescence efficiency measurements, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 80A (1976) 401, <http://dx.doi.org/10.6028/jres.080A.039>.
- [25] A. Bril, Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 396, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2132834>.
- [26] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G.E. Silva, C.D. Donega, S. Alves, Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(the-noyltrifluoroacetate)(3).2(dibenzyl sulfoxide), *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233–238, [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01283-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01283-9).
- [27] M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00299a024>.
- [28] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209–220, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540100208>.
- [29] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221–264, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540100209>.
- [30] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods V: modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1173–1213, <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4>.
- [31] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 1–32, <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-012-1667-x>.
- [32] G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, RM1: a reparameterization of

- AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101–1111, <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20425>.
- [33] M.A.M. Filho, J.D.L. Dutra, H.L.B. Cavalcanti, G.B. Rocha, A.M. Simas, R.O. Freire, RM1 model for the prediction of geometries of complexes of the trications of Eu, Gd, and Tb, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 3031–3037, <http://dx.doi.org/10.1021/ct400909w>.
- [34] J.E. Ridley, M.C. Zerner, Triplet-states via intermediate neglect of differential overlap – Benzene, Pyridine and Diazines, *Theor. Chim. Acta* 42 (1976) 223–236, <http://dx.doi.org/10.1007/bf00574445>.
- [35] M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes, *Ferrocene J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589–599, <http://dx.doi.org/10.1021/ja00522a025>.
- [36] M.C. Zerner, *ZINDO Manual QTP* (in), University of Florida, Gainesville, 1990.
- [37] O.L. Malta, M.A. Couto Dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethane)3 1, 10-phenanthroline complex, *J. Lumin.* 69 (1996) 77–84, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00084-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(96)00084-1).
- [38] O.L. Malta, F.R. Gonçalves e Silva, A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 1593–1599, [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00086-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00086-9).
- [39] G.F. de Sá, C. de Mello Donegá, S. Alves Júnior, O.L. Malta, *Luminescence, Non-radiative processes and quantum yields in lanthanide complexes* (in), *Mater. Sci. Forum* (1999) 204–210.
- [40] A.S. Borges, J.D.L. Dutra, R.O. Freire, R.T. Moura, J.G. Da Silva, O.L. Malta, M.H. Araujo, H.F. Brito, Synthesis and characterization of the europium(III) pentakis(picrate) complexes with imidazolium counteranions: structural and photoluminescence study, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 12867–12878, <http://dx.doi.org/10.1021/ic301776n>.
- [41] A. Ostasz, R. Łyszczek, L. Mazur, J. Sienkiewicz-Gromiuk, I. Rusinek, Z. Rzączyńska, Some properties of Nd and Er complexes with 1,2,3,4,5,6-benzenhexacarboxylic (mellitic) acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 99 (2013) 203–210, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.012>.
- [42] C. Software, in, Fujitsu Ltd, Japan, (n.d.).
- [43] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J.C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Lumin.* 75 (1997) 149–169, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0).
- [44] P.P. Lima, O.L. Malta, S. Alves Júnior, Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos, *Quim. Nova* 28 (2005) 805–808.
- [45] S.S.-Y. Chui, A. Siu, X. Feng, Z. Ying Zhang, T.C.W. Mak, I.D. Williams, Hydrothermal synthesis of three new 3-D framework rare-earth mellitates, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 467–470, [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-7003\(01\)00183-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-7003(01)00183-6).
- [46] A. Beeby, I.M. Clarkson, R.S. Dickens, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A.S. de Sousa, J.A.G. Williams, M. Woods, Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 493–504, <http://dx.doi.org/10.1039/a808692c>.